FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND
VIERTES HEFT
MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1952

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.
Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 137 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Diller, H., und **O. Rex,** Papierchromatographischer Nachweis von Thallium in der toxikologischen Analyse. Mit 1 Textabbildung 241

Horak, O., Die Bestimmung des Schwefels in hoch zementithaltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren. Mit 1 Textabbildung 245

Musil, A., E. Gagliardi und **K. Reischl,** Die Bestimmung von Antimon und Zinn mit Thioformamid 252

Musil, A., und **R. Pietsch,** Colorimetrische Rutheniumbestimmung 259

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Papierchromatographischer Nachweis von Thallium in der toxikologischen Analyse.

Von

H. Diller und O. Rex.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 5. Juli 1952.)

Thallium stellt seit seiner Einführung im Jahre 1925 bis heute immer noch mit das Hauptkontingent der ganzen Reihe der Rattengifte. Es darf daher nicht wundern, daß immer wieder auf Grund fahrlässiger oder mißbräuchlicher Anwendung Vergiftungen entstehen, die den Chemiker vor die Aufgabe stellen, Thallium eindeutig und sicher in vergiftetem Material nachzuweisen.

So beschäftigt sich auch eine Reihe von neueren Veröffentlichungen mit dem Nachweis oder der Bestimmung von Thallium[1–9], wobei neben empfindlichen Methoden zum qualitativen Nachweis auch Vorschriften für die quantitative Bestimmung und den Nachweis in Leichenteilen angegeben werden.

Es tauchen aber immer wieder Schwierigkeiten auf, so zum Beispiel bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff aus neutraler Lösung oder bei der Beobachtung der Fällungen mit KJ oder anderen Reagenzien, die zum Teil nicht sehr typisch und eindeutig sind. Da die Papierchromatographie sich in zunehmendem Maße auch mit den Problemen der anorganischen Chemie befaßt, erschien nach den mit dieser Methode beim Nachweis von organischen Verbindungen gesammelten Erfahrungen die Aufgabe, Thallium auf diesem Wege eindeutig nachzuweisen, recht lohnend.

Sprühreagenzien.

Zur Sichtbarmachung der Flecke auf dem Papier wurden aus der Fülle der für Thallium angegebenen Reagenzien[10] nach vorbereitenden Untersuchungen 2 ausgewählt. Die Forderungen, die dabei gestellt wurden, waren: Große Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze wenige Mikrogramme), gut sichtbare Färbung auf dem Papier uud Handlichkeit als Sprühreagens.

Kaliumjodid erfüllt diese Forderungen; es bildet mit Thallium gelb gefärbtes, unlösliches Thalliumjodid. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,03 μg und die Grenzkonzentration 1:330000[11, 12]. Die Flecken sind

auf dem Papier gut sichtbar, und es kann mit Sicherheit noch 1 μg erkannt werden. Verwendet wird eine 10%ige Lösung von KJ in Wasser.

Mit Thionalid (Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid) bildet Thallium einen schwer löslichen, gelb gefärbten Komplex. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 μg und die Grenzkonzentration 1:10000000[13]. Verwendet wird eine 5%ige Lösung in Essigester oder Aceton.

Nach dem Besprühen wird das Papier Ammoniak-Dämpfen ausgesetzt, um die gelben Flecken sichtbar zu machen. 3—5 μg konnten im Tageslicht erkannt werden und noch 1 μg, wenn das Papier unter die U.V.-Lampe gebracht wurde. Die Flecken werden dabei gelöscht und erscheinen nun schwarz auf dem Papier.

Lösungsmittelgemisch.

Weitere Versuche beschäftigten sich damit, ein Lösungsmittelgemisch zu finden, in welchem neben einem brauchbaren R_f-Wert eine gute Abgrenzung der gewanderten Flecken und eine genügende Trennung von anderen Metallgiften erreicht wird. Aus über 25 Gemischen, ausgehend von Butanol als Hauptbestandteil über Propanol, Äthanol mit verschiedenen Säuren und Wasserzusätzen, bewährte sich am besten ein Gemisch von 70 Vol.-Tl. Methanol, 10 Vol.-Tl. 25%iger Schwefelsäure und 40 Teilen Wasser.

Der R_f-Wert in diesem Lösungsmittelgemisch ist für Thallium (Chlorid oder Sulfat) 0,35 bei sauberer Abgrenzung der Flecken. Nach dem Besprühen der in diesem Lösungsmittelgemisch gewanderten Flecken mit Kaliumjodidlösung, färbt sich das ganze Papier an der Luft bald braun, was durch die im Papier noch vorhandene Säure zu erklären ist. Diese Jodausscheidung kann verhindert werden, wenn man der Kaliumjodidlösung etwas Ammoniak zusetzt.

Schon braun gewordenes Papier kann mit $Na_2S_2O_3$-Lösung wieder entfärbt werden, wobei die gelben Thalliumjodidflecken wieder sichtbar werden.

Vergleich mit R_f-Werten anderer Ionen.

Um zu sehen, ob eine genügende Trennung von anderen Ionen auf diesem Weg möglich ist, wurden in verschiedenen Versuchen Blei, Arsen, Quecksilber, Kupfer und Zink zu den papierchromatographischen Analysen herangezogen.

Bei Einzelbestimmungen mit dem Papier 2045b von Schleicher und Schüll (Lösungsmittelgemisch: 70 Vol.-Tl. Methanol, 10 Vol.-Tl. 25%ige Schwefelsäure, 40 Vol.-Tl. Wasser) ergaben sich folgende R_f-Werte:

	R_f		R_f
Blei	0,00	Kupfer	0,82
Arsen	0,68	Zink	0,84
Quecksilber	0,71	(Thallium	0,35)

Man machte Blei mit Kaliumjodid, Arsen, Quecksilber, Kupfer und Zink mit Diphenylthiocarbazon sichtbar. (Der Zinkfleck entwickelt sich, wenn man ihn über Ammoniak hält.)

Aus den R_f-Werten ist zu ersehen, daß gerade im Bereich von Thallium kein weiteres Metallgift auf dem Papier erscheint. So konnten einwandfrei 3—5 μg Thallium neben je 50 μg der untersuchten Metalle, auch aus Mischungen aller sechs, nachgewiesen werden (siehe Abb. 1). Der R_f-Wert von Thallium war hierbei minimal reduziert (etwa 0,31).

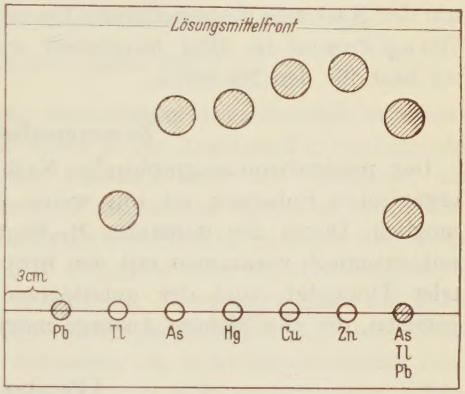


Abb. 1.

Nachweis von Thallium nach Zerstörung organischer Substanz.

Abschließende Versuche beschäftigten sich mit dem Nachweis von Thallium in organischer Substanz. Dazu wurden verschiedene Mengen Thallium mit Blut gemischt, um nach Zerstörung der organischen Substanz papierchromatographisch nachgewiesen zu werden.

Hier wurden zwei Methoden der Zerstörung näher untersucht: ein Verfahren mit Kaliumchlorat-Salzsäure und das andere mit Schwefelsäure-Peroxyd.

Das erste Verfahren wurde nach unbefriedigenden Ergebnissen aufgegeben. Die Reaktion dauerte ziemlich lange und die Lösungen wurden nicht hell und klar, sondern blieben bräunlich und etwas trüb. Vor allem wurden durch den beträchtlichen Kaliumchloridgehalt der Lösung nach der Zerstörung die Chromatogramme ungünstig beeinflußt.

Mit Schwefelsäure-Peroxyd wurden wesentlich bessere Ergebnisse erzielt. Die Zerstörung der organischen Substanz ist in kürzester Zeit durchgeführt und die entstehenden Lösungen sind klar.

Zum papierchromatographischen Nachweis muß dann aber die Schwefelsäure vollständig abgeraucht werden, was am besten in einer Porzellanschale geschieht. Nach dem Abrauchen wird mit sehr wenig Wasser aufgenommen und diese wäßrige Lösung eventuell wiederholt auf das Papier aufgetragen.

Das Abrauchen der Schwefelsäure muß unbedingt vollständig durchgeführt werden, da noch vorhandene Schwefelsäure ein Papierchromatogramm unmöglich macht, da das Papier beim Auftragen am Startpunkt zersetzt wird.

Nach diesem Verfahren angesetzte Analysen mit Blut und verschiedenen Gewichtsmengen Thallium bis herunter zu 25 μg in 1 ml Blut konnten papierchromatographisch eindeutig bestimmt werden. Da 9—10 mg Thallium je kg Körpergewicht tödlich wirken und das Thallium sich nach J. Frey und M. Schlechter[14] im Magensaft und im Darm vor allem anreichert, dürften schon geringe Substanzmengen genügen, um den Nachweis durchzuführen. Da selbst bei nicht letalen Dosen noch 700 μg Prozent im Blut festgestellt wurden, braucht man nur einige ml Blut für den Nachweis.

Zusammenfassung.

Der papierchromatographische Nachweis von Thallium, auch aus organischer Substanz, ist mit wenig Aufwand eindeutig und sauber möglich. Durch den günstigen R_f-Wert in einem speziellen Lösungsmittelgemisch zusammen mit den Sprühreagenzien, etwa Kaliumjodid oder Thionalid, sind der qualitativen Analyse Mittel in die Hand gegeben, die eine sichere Aussage möglich machen.

Literatur.

[1] Heinrich, C. F. J.: Chem. Abstr. **1950**, 4820b; Anales soc. cient. argentina **148**, 173 (1949). — [2] Feigl, F., u. L. Baumfeld: Analytica Chim. Acta (Amsterdam) **3**, 83 (1949); vgl. diese Z. **135**, 435 (1949/50). — [3] Jurány, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **34**, 398 (1949); vgl. diese Z. **131**, 143 (1950). Emara, M., u. M. A. Soliman: Chem. Abstr. **1950**, 5263i; J. Roy. Egyptian Med. Ass. **32**, 895 (1949). — [5] Sill, C. W.: Analyt. Chemistry **21**, 1266 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950). — [6] Preuss, E.: Biochem. Z. **320**, 258 (1950); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951). — [7] Geilmann, W.: Pharmazie **5**, 531 (1950). — [8] Forchheimer, O. L., u. R. P. Epple: Analyt. Chemistry **23**, 1445 (1951); vgl. diese Z. **136**, 43 (1952). — [9] Bertorelle, E., u. A. Tunesi: Chem. Zbl. **1951** II, 1031; Ann. Chimica, **41**, 34 (1951). — [10] Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien der Union internationale de Chimie". (Leipzig 1938) — [11] Behrens u. Kley: Mikrochemische Analyse, S. 40 (2. Auflage, 1921). — [12] Feigl, F.: Qualit. Analyse mit Hilfe v. Tüpfelreaktionen, S. 216 (2. Auflage, 1935). — [13] Berg, R., u. W. Roebling: Angew. Chem. **48**, 597 (1935); vgl. diese Z. **115**, 207 (1938/39). — [14] Frey, J., u. M. Schlechter: Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **193**, 530 (1939).

Dr. habil. N. Diller, Nürnberg, Äuß. Sulzbacher 40.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie an der Technischen Hochschule Wien (Vorstand: o. ö. Prof. Dr. Hans Hohn).

Die Bestimmung des Schwefels in hoch zementithaltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren.

Von

O. Horak.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 2. August 1952.)

Das Entwicklungsverfahren zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten beruht darauf, daß der im Eisen in der Regel als FeS vorliegende Schwefel mit nicht oxydierenden Säuren, meist mit Salzsäure, als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und als solcher bestimmt wird. Gebräuchlich ist es, letzteren in Cadmiumacetatlösung zu leiten und nach der gravimetrischen Methode von W. Schulte[1] oder auf volumetrischem Wege nach C. Reinhardt[2] zu bestimmen. Verwendet man zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs verdünnte Salzsäure, so besteht die Gefahr, daß nur ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff entbunden wird[3, 4, 5]. Ein anderer Teil entweicht in Form einer organischen Schwefelverbindung, die von F. C. Phillips[6] als Dimethylsulfid definiert wurde. L. Campredon[7] zersetzt das gebildete Dimethylsulfid beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zu Schwefelwasserstoff und erfaßt letzteren in einer nachgeschalteten, mit Cadmiumacetatlösung gefüllten Vorlage. Die Bildung organisch gebundenen Schwefels wird nach W. Schulte[8] durch Anwendung konzentrierter Salzsäure überhaupt vermieden. Bei gewissen legierten Stählen und Ferrolegierungen ist das Entwicklungsverfahren nicht anwendbar, weil ein Teil des Schwefels, in besonderen Fällen der gesamte, nicht als Schwefelwasserstoff austreibbar ist und im Entwicklungskolben verbleibt[9,10,11,12]. Bei Anwendung des Entwicklungsverfahrens auf Eisensorten mit hohem Zementitgehalt, wie beispielsweise weißes Roheisen, tritt trotz Verwendung konzentrierter Salzsäure nicht nur beträchtliche Dimethylsulfidbildung auf[13, 14], sondern es zeigt sich ein weiterer Minderbefund, dadurch bedingt, daß nicht aller Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder Dimethylsulfid entweicht[15, 16, 17].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die beschränkte Einsatzfähigkeit des Entwicklungsverfahrens vorerst auf die carbidreichen unlegierten Eisensorten auszudehnen, um eine Methode an der Hand zu haben, die als Leitverfahren hohen Ansprüchen an Genauigkeit

genügt und auch zu gelegentlichen Einzelbestimmungen herangezogen werden kann. Das universell anwendbare Verfahren von C. Krug[14] ist in Bezug auf Arbeitszeit derart anspruchsvoll, daß es auch als Kontrollmethode ungern benützt wird. Es war also eine Arbeitsweise zu entwickeln, die womöglich keine oder eine vernachlässigbare Dimethylsulfidbildung zuläßt und bei der praktisch der gesamte Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird.

Es wurde vermutet, daß nicht oxydierende, unzersetzt siedende Säuren, die jedoch gegenüber Salzsäure die Vorteile besitzen, höher zu sieden und keinerlei Säure beim Kochen am Rückflußkühler zu verlieren, eine vollständige Entbindung des Gesamtschwefels als Schwefelwasserstoff erzielen lassen werden. Ähnliche Überlegungen liegen bereits dem Verfahren von V. Nikolai[18] zugrunde, welcher Salzsäure durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure ersetzte. Er unterließ es jedoch zu zeigen, daß die von ihm erhaltenen Schwefelwerte dem tatsächlichen Schwefelgehalt seiner Roheisenproben entsprachen. Ich prüfte also zunächst, ob die Werte nach der Bromwasserstoffmethode mit den wirklichen Schwefelgehalten übereinstimmen.

1. Anwendung von Bromwasserstoffsäure als Entwicklersäure.

Gearbeitet wurde in einem einfachen Schulte-Apparat mit auf dem Gasentbindungsrohr aufsitzendem Rückflußkühler. An die anschließende Wasservorlage zur Absorption ev. übergehender Säuredämpfe, reihte sich ein Absorptionsgefäß mit Cadmiumacetatlösung zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffes an. Um auch den als Dimethylsulfid entweichenden Schwefel zu erfassen, waren an das Gefäß zur Schwefelwasserstoffabsorption ein Glührohr und ein weiteres Gefäß mit Cadmiumacetatlösung angeschlossen. Ansonsten wurde nach der Vorschrift von W. Schulte[1, 8] zur Bestimmung von Schwefel in Stählen vorgegangen. Die verwendete Bromwasserstoffsäure enthielt 40% Bromwasserstoff, wobei auf 10 g Probe 100 ml der Säure angewendet wurden. Als Vergleichsmethode diente das Verfahren von C. Krug[14]. In der nachstehenden Tab. 1 sind die an weißen Roheisensorten nach den Methoden von C. Krug[14], W. Schulte[1] und nach dem Bromwasserstoff-Verfahren erzielten Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Die Ergebnisse beweisen die Unbrauchbarkeit sowohl der Entwicklungsmethode mit konzentrierter Salzsäure, als auch des mit Bromwasserstoffsäure in obiger Ausführung arbeitenden Verfahrens. Letzeres gibt wohl um etwa 15% günstigere Ausbeuten an als Schwefelwasserstoff austreibbarem Schwefel, jedoch bleibt hierbei andererseits bis maximal die Hälfte des Gesamtschwefels im Entwicklungskolben zurück. Sehr groß sind bei beiden Verfahren die Mengen an entstandenem Dimethylsulfid. In einem Falle enthalten diese die Hälfte des als Schwefel-

Tabelle 1.

Bezeichnung und Zusammensetzung der Probe	Verfahren von C. Krug	Entwicklungsverfahren mit konz. Salzsäure			Entwicklungsverfahren mit Bromwasserstoffsäure		
		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel	Gesamtaustreibbarer Schwefel	H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel	Gesamtaustreibbarer Schwefel
	% S	% S	% S	% S	% S	% S	% S
Weißes Roheisen C: 3,75%, Si: 0,29%, Mn: 2,40%, P: 0,156%	0,083	0,047	0,006	0,053	0,054	0,006	0,060
Weißes Roheisen C: 4,10%, Si: 0,52%, Mn: 2,90%, P: 0,10%	0,040	0,016	0,008	0,024	0,020	0,005	0,025
Stahlroheisen C: 3,60%, Si: 0,25%, Mn: 0,90%, P: 0,10%	0,050	0,017	0,006	0,023	0,018	0,0044	0,0224
Stahlroheisen C: 3,78%, Si: 0,70%, Mn: 2,25%, P: 0,126%	0,030	0,013	0,004	0,017	0,017	0,0044	0,0214

wasserstoff freigemachten Schwefels oder ein Fünftel des Gesamtschwefels. Diese Feststellungen decken sich hinsichtlich der vermehrten Schwefelwasserstoffaustreibung beim Bromwasserstoffverfahren zahlenmäßig recht gut mit den Angaben von F. Nikolai[18], ergänzen sie außerdem in Bezug auf die Bildung von Dimethylsulfid und die Austreibbarkeit des Gesamtschwefels.

Da Bromwasserstoffsäure nicht die Erwartungen erfüllte, wurde für die nächsten Versuche Phosphorsäure herangezogen, die es wegen ihrer Nichtflüchtigkeit getattet, noch höhere Temperaturen für den Aufschluß zu verwenden.

2. Verwendung von Phosphorsäure als Entwicklersäure.

a) Grundlagen des Verfahrens. Durch Einwirkung verdünnter Phosphorsäure, zunächst in der Kälte, sodann bei auf 320—340°C gesteigerter Temperatur, gelingt es, sämtlichen in der carbidreichen Probe enthaltenen Schwefel als Schwefelwasserstoff auszutreiben; der weitere Gang der Analyse gleicht dem bisherigen Verfahren. Auch aller beim Schulte-Verfahren im Rückstande verbleibender Schwefel wird durch die Phosphorsäure in Gegenwart von metallischem Eisen bei der angewendeten höheren Temperatur als Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Beispielsweise wurde in einer Anzahl von Pyritproben nach dieser Methode, unter Zugabe entsprechender Mengen Ferrum reductum (0,01 g Pyrit + 10 g Ferr. reductum), sämtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und als solcher bestimmt. Sogar Sulfate wurden

unter den angegebenen Bedingungen fast quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert. Es ist daher unbedingte Notwendigkeit, mit sulfatfreier Phosphorsäure zu arbeiten, welche durch Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd hergestellt wird. Ein kleiner Überschuß des Fällungsmittels schadet hierbei nicht. Bariumchlorid an Stelle von Bariumhydroxyd zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da der entweichende Schwefelwasserstoff chlorwasserstoffhaltig ist, was dazu führt, daß die Cadmiumacetatlösung auch freie Mineralsäure enthält und diese die quantitative Ausfällung von Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid verhindert. Zum Auflösen der Proben hat sich Phosphorsäure mit 60% H_3PO_4 (D = 1,43) sehr gut bewährt, wogegen sirupöse Phosphorsäure (D = 1,75) nicht geeignet ist, weil die Probe von ihr zu langsam gelöst wird und man nach Beendigung der Bestimmung noch immer ungelöstes Material vorfindet, womit Minderbefunde an Schwefel verbunden sind. Gegen Ende der Erhitzungsperiode pflegt mit den Wasserdämpfen auch ein wenig Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) überzugehen, was dazu führt, daß im Absorptionsgefäß ein zum Unterschied vom gelben Cadmiumsulfidniederschlag weißer Niederschlag von Cadmiumpyrophosphat ausfällt. Dies ist für die Bestimmung nicht weiter bedenklich, da derselbe einerseits in Mineralsäure sehr leicht löslich ist, andererseits keinerlei Jod verbraucht.

Wie aus Tab. 1 entnommen werden kann, ist die Bildung von Dimethylsulfid bei sehr zementitreichen Proben auch bei Anwendung konzentrierter Salz- oder Bromwasserstoffsäure untragbar hoch. Bei der beschriebenen Arbeitsweise werden dagegen nur sehr geringe Dimethylsulfidmengen gebildet, so daß die durch sie verursachten Schwefelverluste vernachlässigt werden können.

b) Beschreibung der Apparatur. Die Verwendung von verhältnismäßig konzentrierter und hoch erhitzter Phosphorsäure macht die Benützung eines Quarzkolbens erforderlich; dieser faßt zweckmäßigerweise etwa 700 ml und befindet sich in einem Ölbad, das zuletzt auf 320—340°C erhitzt wird. Bei der benützten Reaktionstemperatur (320—340°C) ist gemäß den Erfahrungen des Verfassers der Angriff der Phosphorsäure auf das Gefäßmaterial als ziemlich gering zu bezeichnen. Es wurden mehr als 100 derartige Bestimmungen in ein und demselben Kolben durchgeführt, wobei dieser voll gebrauchsfähig geblieben ist. In den Schliff, mit welchem der Kolben versehen ist, wird ein Tropftrichter und das Gasaustrittsrohr für Schwefelwasserstoff eingesetzt (Jenaer Glas). An dem Tropftrichter ist ein Gaseintrittsrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd als Spülgas angeschlossen, um ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit aus den beiden Erlenmeyer-Kolben in den Entwicklungskolben zu verhindern sowie die Verdrängung der Luft aus der Apparatur vor Versuchsbeginn möglich zu machen.

Letztere Maßnahme ist wegen Zündung von entstehendem Knallgasgemisch im Glührohr besonders wichtig. Das Gasaustrittsrohr ist etwas nach unten geneigt und mittels Schliff mit einem Kühler verbunden, dessen Seele in eine Cadmiumacetatlösung eintaucht, die sich in einem 300 ml ERLENMEYER-Kolben befindet. In dieser ersten Vorlage wird der als Schwefelwasserstoff entbundene Schwefel absorbiert, im nachgeschalteten Glührohr das eventuell entstandene Dimethylsulfid zu Schwefelwasserstoff zersetzt und in einer an das Glührohr angeschlossenen zweiten Vorlage gebunden. Das Glührohr besteht aus einem 1 m langen Quarzrohr von 4 mm lichter Weite, das in einem Elementaranalysenofen üblicher Bauart auf Rotglut erhitzt wurde. Abb. 1 zeigt die apparative Anordnung.

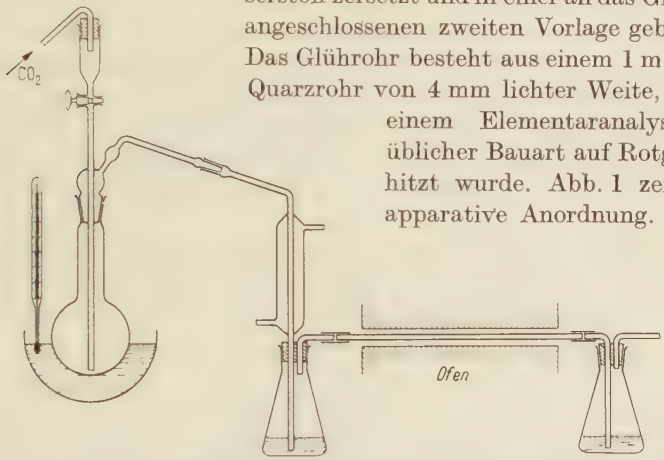


Abb. 1. Apparat zur Schwefelbestimmung in hoch zementithaltigen Eisensorten.

Für laufende Schwefelbestimmungen kann wegen der schon erwähnten, nur sehr geringen Dimethysulfidbildung das Glührohr und die anschließende Absorptionsvorlage weggelassen werden.

c) Arbeitsvorschrift.

Etwa 10 g der feinzerkleinerten Probe werden in den trockenen Entwicklungskolben gebracht, dessen Schliff anschließend gut mit Vaseline gefettet werden muß, da ansonsten der aus Jenaer Glas bestehende Schliffteil des Tropftrichters den Quarzkolbenschliff beim Anheizen der Apparatur sprengt. Die Absorptionsgefäße werden mit 60 ml Cadmiumacetatlösung [25 g $Cd(CH_3COO)_2 + 200$ g Eisessig auf 1 Liter] gefüllt, nach Zusammenbau der Apparatur wird der Verbrennungsofen angezündet und Kohlendioxyd in mäßigem Strome durch die Apparatur geleitet. Nach Verdrängung der Luft aus der gesamten Apparatur entfernt man den Gummistopfen mit der Kohlendioxydzuleitung vom Tropftrichter, füllt letzteren mit 150 ml 60%iger Phosphorsäure läßt diese rasch zufließen und schließt sogleich nach Beendigung des Zufließens den Tropftrichterhahn. Nachdem die Reaktion an Heftigkeit nachgelassen hat, wird die Kohlendioxydzuleitung wieder aufgesetzt und ein Kohlendioxydstrom von solcher Stärke hindurchgeleitet, daß die Blasen in den Absorptionsgefäßen eben noch gezählt werden können, und mit der Erhitzung des Ölbades mit auf volle Stärke eingestelltem Brenner begonnen. Zwischen 200 und 300° C geht sodann die Hauptmenge an Schwefelwasserstoff über. Man hält nun ½—¾ Std die Temperatur auf 320—340° C und unterbricht das Erhitzen sobald

keine Wasserdämpfe mehr aus dem Entwicklungskolben übergehen, was am Auskühlen des Gasentbindungsrohres leicht erkannt werden kann. Nach Beendigung des Erhitzens werden Kühler und Absorptionsgefäße abgenommen, der Inhalt derselben wird je nach Schwefelmenge mit 25—50 ml 0,02 n Jodlösung, deren Wirkungswert nicht mit einer Normalstahlprobe eingestellt zu sein braucht, versetzt, mit 30 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert.

Der Zeitaufwand für eine Bestimmung beträgt etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden.

d) Vergleichende Prüfung des Verfahrens. Die sämtlichen gefundenen Einzelwerte des Verfahrens liegen innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 0{,}002\,\%$. Sie wird auch von T. P. Hoar und G. E. F. Eyles[19] sowie C. O. Geyer und F. W. Scott[13] in ähnlicher Größenordnung angegeben.

Anschließend bringt nachstehende Tab. 2 die Mittelwerte von nach vorstehender Arbeitsvorschrift (Abschn. c) ermittelten Einzelwerten des Schwefelgehaltes in einigen weißen Roheisensorten im Vergleich mit der klassischen Leitmethode von C. Krug[11] und der allbekannten Verbrennungsmethode von C. Holthaus[9, 10].

Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, unterscheiden sich die Werte aller drei Verfahren im allgemeinen insofern nicht voneinander, als die gefundenen Mittelwerte aller dieser Methoden innerhalb der

Tabelle 2.

Bezeichnung und Zusammensetzung der Probe	S-Bestimmung nach C. Krug	S-Bestimmung mit H_3PO_4		S-Bestimmung nach C. Holthaus
		H_2S-Schwefel	$(CH_3)_2S$-Schwefel	
	% S	% S	% S	% S
Stahlroheisen C: 3,78%, Si: 0,70%, Mn: 2,25%, P: 0,126%	0,031	0,030	0,0008	0,030
Weißes Roheisen C: 4,10%, Si: 0,52%, Mn: 2,90%, P: 0,10%	0,044	0,044	0,0009	—
Proben von weißem Stahlroheisen C: etwa 4%, Si: 0,2—1,0%, Mn: 2,0—3,0%, P_{max} : 0,130%	0,041	0,040	0,0012	0,042
„	0,040	0,040	0,0008	0,041
„	0,067	0,064	0,0009	0,064
„	0,056	0,056	0,0008	0,058
„	0,038	0,037	0,0007	0,036
„	0,035	0,032	0,0011	0,035
„	0,064	0,064	0	0,062
„	0,056	0,057	0,0006	0,055
„	0,035	0,034	0,0004	0,033
„	0,044	0,045	0,0007	0,044

0,002% betragenden Fehlergrenze liegen; in einigen Fällen zeigen die nach dem Verbrennungsverfahren erhaltenen Werte einen Minderbefund gegenüber der Krugschen Methode und dem mit Phosphorsäure arbeitenden Entwicklungsverfahren.

Für die Überlassung eines großen Teiles der verwendeten Proben ist der Verfasser den Vereinigten österreichischen Eisen- und Stahlwerken in Linz zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, welche es gestattet, die Entwicklungsmethode auch auf stark zementithaltige Eisensorten, wie weißes Roheisen, anzuwenden; damit steht ein Leitverfahren zur Verfügung, das der nassen Oxydationsmethode von C. Krug gleichwertig ist, jedoch gegenüber derselben den Vorteil besitzt, wesentlich zeitsparender zu sein.

Die Probe wird in einem Quarzkolben mit mässig verdünnter Phosphorsäure bis auf 320—340 C erhitzt, wobei sämtlicher in der Probe vorhandener Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Die Bildung von Dimethylsulfid ist sehr gering und kann daher vernachlässigt werden.

Literatur.

[1] Schulte, W.: Stahl und Eisen **16**, 865 (1896); vgl. diese Z. **43**, 250 (1904). — [2] Reinhardt, C.: Stahl und Eisen **26**, 799 (1906); vgl. diese Z. **46**, 328 (1907). — [3] Kinder, H.: Stahl und Eisen **28**, 249 (1908); vgl. diese Z. **47**, 638 (1908). — [4] Schindler, K.: Z. angew. Chem. **1893**, 11; vgl. diese Z. **46**, 328 (1907). — [5] Ashida, T.: J. chem. Soc. **125**, 665 (1925); vgl. diese Z. **84**, 47 (1931). — [6] Phillips, F. C.: Stahl und Eisen **17**, 488 (1897); vgl. diese Z. **43**, 707 (1904). — [7] Campredon, L.: Stahl und Eisen **17**, 486 (1897); vgl. diese Z. **36**, 391 (1897). — [8] Schulte, W.: Stahl und Eisen **26**, 985 (1906); vgl. diese Z. **46**, 327 (1907). — [9] Holthaus, C.: Archiv. f. Eisenhüttenwesen **5**, 95 (1931); vgl. diese Z. **95**, 80 (1933). — [10] Holthaus, C.: Archiv f. Eisenhüttenwesen **8**, 349 (1935); vgl. diese Z. **110**, 434 (1937). — [11] Silverman, L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 205 (1935); vgl. diese Z. **107**, 11 (1936). — [12] Jaboulay, B. E.: Chim. analytique **33**, 48 (1951); vgl. diese Z. **135**, 135 (1952). — [13] Geyer, Ch. O., und F. W. Scott: Chemist-Analyst **23**, Nr. 2, 4 (1934); vgl. diese Z. **110**, 434 (1937). — [14] Krug, C.: Stahl und Eisen **26**, 985 (1906). — [15] Kar, H. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 244 (1935); vgl. diese Z. **110**, 432 (1937). — [16] Colbeck, E. W., S. W. Craven und W. Murray: Foundry Trade J. **51**, 308 (1934). — [17] Lundell-Hoffman-Bright: Chemical Analysis of Iron and Steel, S. 234 und 240, New York-London, 1931. — [18] Nikolai, F.: Chem. Ztg. **46**, 1025 (1922); vgl. diese Z. **84**, 42 (1931). — [19] Hoar, T. P., und G. E. F. Eyles: Analyst **64**, 667 (1939); vgl. diese Z. **126**, 272 (1943).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Otto Horak, Wien VI., Getreidemarkt 9.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Die Bestimmung von Antimon und Zinn mit Thioformamid*.

Von
A. Musil, E. Gagliardi und K. Reischl.

(Eingegangen am 11. August 1952.)

I. Antimon.

Antimon wird mit Schwefelwasserstoff in orangeroter oder schwarzer Sulfidmodifikation abgeschieden. Als gewichtsanalytische Bestimmungsform kommt nur dem schwarzen Sulfid Bedeutung zu, während Antimon nach Lösen des orangefarbigen Sulfides in Säure auch maßanalytisch bestimmt werden kann. Beide Formen erhält man auch mit Thioformamid. Die Vorteile dieses Reagenses der klassischen H_2S-Methodik gegenüber sind dieselben, wie bei Fällung der meisten anderen Elemente dieser Gruppe und werden am Schlusse der Arbeit zusammengefaßt.

Rotes Antimonsulfid, aus salzsaurer Lösung gefällt, enthält stets nicht auswaschbares Chlorid, dessen Menge mit wachsender HCl-Konzentration steigt, womit Überwerte der Sb_2S_3-Auswaagen parallel gehen[1]. Das schwarze Sulfid hingegen enthält wesentlich weniger Chlorion und ist bei gravimetrischer Bestimmung vorzuziehen. Der roten Modifikation wird man — aus Gründen der Zeitersparnis — den Vorzug geben, soll Antimon nach Lösen des Sulfides in Salz- oder Schwefelsäure bromatometrisch bestimmt werden.

Experimentelles.

Lösungen. a) Antimontrichlorid und Kaliumantimonyltartrat wurden in Salzsäure bzw. Wasser gelöst und der Titer 1. mit H_2S als Sb_2S_3 und 2. mit Kaliumbromat maßanalytisch bestimmt. — b) Thioformamid gelangte als 5volumprozentige wäßrige Lösung zur Anwendung.

Fällung als rotes Sulfid. Die 1 n, höchstens 2 n HCl-Lösung, die 50—300 mg Antimon enthält, wird auf 90° C erwärmt und mit dem Fällungsmittel in geringem Überschuß versetzt. Die Zugabe des Reagenses erfolgt am besten mittels einer Bürette. Es ist vorteilhaft, die Lösung während der Fällung mit einem mechanischen Rührwerk kräftig zu rühren. Das Fällungsvolumen ist von untergeordneter Bedeutung und

* Frühere Mitteilungen über die Anwendung von Thioformamid in der quantitativen Analyse vgl. E. Gagliardi und A. Loidl, diese Z. **132,** 33, 87, 274 (1951); E. Gagliardi und R. Pietsch, Mh. Chem. (Wien) **82,** 432, 656 (1951); vgl. diese Z. **136,** 298 (1952).

betrug bei unseren Versuchen zwischen 100 und 400 ml. Als Zeichen der Vollständigkeit der Fällung soll über der Lösung leichter H_2S-Geruch wahrnehmbar sein. Nach Abstellen des Rührwerks setzt sich der orange- bis rotgefärbte Niederschlag ab und wird nach dem Abkühlen auf A_2-Filtertiegel filtriert. Um das Abkühlen zu beschleunigen, stellten wir das Fällungsbecherglas in ein Kühlbad oder brachten die Lösung durch Zugabe von kaltem Wasser auf 30—40° C. Gewaschen wird mit kaltem Wasser, Tiegel samt Niederschlag werden dann im Trockenschrank bei 105° C vorgetrocknet und schließlich in einem Strom völlig luftfreien Kohlendioxyds im Asbestofen nach Biltz auf 300° C erhitzt[2]. Die Analysengenauigkeit betrug bei den von uns durchgeführten Versuchen etwa $\pm$ 0,5%, sie ist also ausreichend.

Weit schneller läßt sich die maßanalytische Bestimmung durchführen. Dabei fällt man das Sulfid, wie oben angegeben, und filtriert auf ein Papierfilter. Der Niederschlag wird gründlich ausgewaschen und nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in einen Rundkolben gespült. Man gibt das gleiche Volum konz. Salzsäure zu und versetzt reichlich mit Ammoniumchlorid. Nach Luff[3] wird dadurch ein Verlust an Antimon beim Eindampfen stark salzsaurer Lösungen vermieden. Man erwärmt und beläßt 15—20 min im Sieden, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Nach Abkühlen auf 50—60° C titriert man mit 0,05 n $KBrO_3$-Lösung wie üblich. Die Resultate sind befriedigend, wenn auch eine Tendenz zu Pluswerten erkennbar ist. Diese betragen bis zu 0,5%, offenbar, weil sich die letzten Reste von Schwefelwasserstoff nicht entfernen lassen.

Tabelle 1. *Bestimmung des Antimons durch Titration des in HCl gelösten roten Sulfides mit 0,05 n $KBrO_3$.*

Menge mg Sb	Gefunden mg Sb	Fehler mg Sb	Fehler %
105,0	105,5	+ 0,5	+ 0,47
105,0	105,3	+ 0,3	+ 0,27
86,1	86,2	+ 0,1	+ 0,12
120,5	121,1	+ 0,6	+ 0,50
139,4	139,7	+ 0,3	+ 0,20
241,2	242,0	+ 0,8	+ 0,35
125,0	125,4	+ 0,4	+ 0,32
95,0	95,2	+ 0,2	+ 0,21

Fällung als schwarzes Sulfid. Die Bildung der schwarzen Form aus der roten Modifikation wird sowohl durch Erhöhung der Säurekonzentration, als auch durch Temperatursteigerung begünstigt. Auch Umschütteln des Niederschlages in der Lösung befördert die Umwandlung wesentlich. Wir führten die Fällungen in einem hohen 600—800 ml fassenden Becherglas aus. Während der Fällung wurde mit etwa 400 U/min elektrisch gerührt.

Das Glas war mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas bedeckt, um ein zu starkes Verdampfen der Flüssigkeit während des Fällungsvorganges zu verhindern. Die Acidität wurde während der Fällung ungefähr 2 n gehalten und nach Filtration in einigen Fällen kontrolliert.

Fällungsvorschrift. Die 2 n salzsaure Antimon(III)-Lösung, deren Volumen 80 bis 100 ml beträgt, wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und mit Thioformamid knapp unter dem Siedepunkt gefällt. Dabei ist es zunächst nicht notwendig, die zur quantitativen Fällung des Antimons nötige Menge Fällungsmittel zuzugeben. Anfänglich entsteht eine milchiggelbe Trübung, die bald in den orangegefärbten Niederschlag übergeht, der innerhalb 2—4 min dunkel- bis braunrot wird. Nun erhitzt man in Abständen von wenigen Minuten vorsichtig zum Sieden (Spritzen der Flüssigkeit!), wobei jedesmal nur kurz aufgekocht wird. Nach 20—40 min ist der Niederschlag graphitfarben und fein kristallin geworden. Neuerliche Zugabe von 1—2 ml Reagens fällt orangefarbenes Sulfid, das durch Aufkochen und Rühren in kurzer Zeit schwarz wird. Man wiederholt diese Operation bis keinerlei Nachfällung eintritt (etwa 2—3mal), verdünnt mit Wasser und läßt abkühlen. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag muß klar sein oder darf höchstens einen geringen gelben Schleier tragen.

Der Niederschlag wird in einen A_2-Filtertiegel filtriert und mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen. Am einfachsten ist die Trocknung des Sulfides bei 110°. Hierbei muß aber der vorhandene freie Schwefel durch Waschen mit heißem Alkohol, Behandeln mit CS_2 und nochmaliges Waschen mit Alkohol beseitigt werden. Sicherer ist die Behandlung des Sulfides im Asbestofen nach der Arbeitsvorschrift von Biltz[2]. Die erhaltenen Resultate sind sehr gut, die Genauigkeit liegt bei ± 0,3 mg.

Tabelle 2.

Bestimmung des Antimons als schwarzes Sulfid, getrocknet bei 300° C im CO_2-Strom.

Menge	Gefunden	Fehler	
mg Sb	mg Sb	mg Sb	%
107,3	107,5	+ 0,2	+ 0,19
132,8	132,8	± 0,0	± 0,00
175,1	174,7	— 0,4	— 0,23
201,1	201,6	+ 0,5	+ 0,25
235,6	235,2	— 0,4	— 0,18
245,7	245,8	+ 0,1	+ 0,04
314,6	314,9	+ 0,3	+ 0,09

Es ist vorteilhaft, die Fällung zunächst mit einem Unterschuß an Fällungsmittel vorzunehmen, die vollkommene Umwandlung in die schwarze Form abzuwarten und erst dann nachzufällen, da bei sofort erfolgender quantitativer Fällung der Zeitaufwand zur Modifikationsumwandlung ein größerer ist. Nach der angegebenen Vorschrift betrug die Arbeitszeit zwischen 20 und 50 min. Für Mengen von 20—250 mg Antimon wurden 10—30 ml Reagens verwendet.

II. Zinn.

Die Fällung des Zinns als Sulfid läßt sich insbesondere bei Trennungen oft nicht vermeiden, obwohl manche Autoren auf die besondere Schwie-

rigkeit einer sulfidischen Fällung hinweisen. Nach Henz[4] fällt das Sulfid in für die Filtration ungünstiger Beschaffenheit und hält auch hartnäckig Fremdstoffe, besonders Alkalisalze fest. Die Resultate fallen meist zu hoch aus. Brennecke[6] gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Fällung des Zinns als Sulfid durch Einleiten von H_2S-Gas. Demnach ist die Abscheidung wesentlich von der Stärke des H_2S-Stromes sowie von der Fällungstemperatur abhängig. In neuerer Zeit haben in unserem Institut Flaschka und Jakobljevich[10] die Sulfidfällung des Zinns mit Thioacetamid untersucht und gefunden, daß dieses Reagens Zinn nicht quantitativ zu fällen vermag. Zum Unterschied davon wird Zinn mit Thioformamid quantitativ aus seinen Lösungen gefällt, wobei das Volumen der Lösung in analytisch tragbaren Grenzen gehalten werden kann. Bei der Schwefelwasserstoff-Fällung wird mit einem raschen H_2S-Strom die quantitative Fällung des Zinns aus 1 n HCl-Lösung noch bei einer Temperatur von 80 C erreicht, während bei langsamem Einleiten eine Temperatur von 40 C nicht überschritten werden darf. Fällungstemperatur und Schnelligkeit des H_2S-Stromes stehen also in engem Zusammenhang. Mit Thioformamid könnte man zum Unterschied von Schwefelwasserstoff auch bei Siedehitze fällen, weil das Reagens auch bei dieser Temperatur genügend S^{--}- bzw. HS^--Ionen in die Lösung liefert. Zur quantitativen Bestimmung des Zinns ist es jedoch nicht notwendig Siedetemperatur zu erreichen, es genügt, die Lösung so lange zu erhitzen, bis H_2S-Bläschen an der Lösungsoberfläche erscheinen. Während man bei schnellem H_2S-Strom mit einer Einleitungsdauer von 1 Std rechnet, bei langsamem Strom wesentlich länger, ist die Fällung des Zinns mit Thioformamid in 5—10 min beendet.

Wie Brennecke[6] ausführt, ist das bei niedriger Temperatur gefällte SnS_2 blaßgelb und von schleimiger, für die Filtration ungünstiger Beschaffenheit. Mit steigender Fällungstemperatur und wachsender HCl-Konzentration wird der Niederschlag dichter und pulvriger, somit besser filtrierbar, und zwar um so besser, je langsamer die Fällung erfolgte.

Hier zeigt nun das Thioformamid ein wesentlich anderes Verhalten. Mit kleiner werdender HCl-Konzentration wird der Niederschlag dichter und besser filtrierbar (Schwarzbandfilter) und läßt sich rasch und gründlich auswaschen. Allerdings tritt diese dichte Niederschlagsform erst in ganz schwachsaurer Lösung auf, etwa bei einer HCl-Konzentration von 0,1 –0,2 n. Schon bei 0,5 n salzsaurer Lösung ist der Niederschlag schleimig und muß auf Blauband filtriert werden. Er läuft auch hier zu Filtrationsbeginn häufig durch das Filter. Sobald aber etwas Niederschlag auf dem Filter ist, kann man den durchgelaufenen Anteil neuerlich filtrieren und erhält dann ein klares Filtrat. Tab. 3 gibt eine Zusammenfassung der Eigenschaften des Zinnsulfides bei verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Tabelle 3. *Fällung von $SnCl_4$-Lösungen mit Thioformamid. Fällungstemp. 60—90° C*

HCl Konz. n	Zinn (Sn) angew. mg	Zinn (Sn) gefund. mg	Vol. ml	Filtrierbarkeit
0,1	150,0	150,5	200	Niederschlag setzt sich rasch ab, überstehende
0,2	150,0	150,3	250	Lösung ist klar, kann sofort auf Schwarzband filtriert werden.
0,5	150,0	150,2	250	Niederschlag setzt sich nicht mehr gut ab,
	150,0	150,0	250	etwas schleimig.
1	200,0	200,3	250	Niederschlag setzt sich nicht mehr gut ab,
	200,0	199,5	250	etwas schleimig.
2	300,0	301,5	250	Schleimig, schlecht filtrierbar.
	300,0	299,0	250	
3	200,0	90,0	250	Fällt nicht mehr quantitativ.
	200,0	100,6	250	

Die SnS_2-Fällung mit Schwefelwasserstoff ist in starkem Maße von in Lösung vorhandenen Fremdionen abhängig. Schon Ammoniumchlorid wirkt stark hemmend. Mit Thioformamid tritt dagegen eine unvollständige Ausfällung auch bei großen Mengen von NH_4Cl nicht auf. So zeigte es sich, daß bei der Trennung Arsen-Zinn, die in 6 n HCl-Lösung vorgenommen wird, das Zinn aus dem mit Ammoniak versetzten, nunmehr schwachsauren Filtrat des Arsensulfidniederschlages quantitativ gefällt wurde. Das Volum der Lösung betrug dabei 300 ml.

Experimentelles.

Da Lösungen von Sn(II) bereits durch Luftsauerstoff leicht oxydiert werden und man es im Laufe des Analysenganges oft mit 4wertigen Zinnlösungen zu tun hat, ist vor allem die Abscheidung von Sn(IV) von Bedeutung.

Lösungen. Zinn(II)-chloridlösung wurde mittels Bromwasser oxydiert und der Titer der erhaltenen Sn(IV)-Lösung sowie der Titer von $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung wurden gravimetrisch durch Fällung mit Ammoniumnitrat nach Löwenthal[7] und durch Fällung mit Kupferron überprüft. Thioformamid wurde in 10%iger wäßriger Lösung angewendet. Zur Fällung von 100 mg Zinn benötigt man etwa 5 ml Lösung.

Arbeitsvorschriften.

a) Schwachsaure, 0,1—0,2 n salzsaure Zinn(IV)-Lösungen werden erwärmt und mit dem Fällungsmittel versetzt. Bei 60° C tritt schlagartig eine milchigweiße Trübung auf, die nach öfterem Rühren in Gelb und schließlich in einen schmutziggelben Niederschlag übergeht. Die gesamte Fällung erfolgt zwischen 60 und 70° C. Da aber höhere Temperatur auf die morphologische Beschaffenheit des Niederschlages günstig einwirkt, erwärmt man weiter, bis die ersten Gasbläschen von H_2S an der Flüssigkeitsoberfläche erscheinen. Man läßt den Niederschlag absitzen und kann sofort auf Schwarzbandfilter filtrieren. Die weitere Behandlung erfolgt wie unter b) angegeben.

b) Liegt, wie das meist der Fall ist, stark saure Sn(IV)-Lösung vor, so versetzt man mit Ammoniak, bis sich die jeweils bildenden Schlieren von Zinnsäure noch

gut wieder lösen, erwärmt und fügt das Fällungsmittel hinzu. Sollte bei 60° C keine Trübung entstehen, so ist die Acidität noch zu groß. In diesem Falle fügt man mittels Tropffläschchen Ammoniak zu, bis sich der Niederschlag bildet und ausflockt. Durch Auftropfen von Methylorange überzeugt man sich von der schwachsauren Reaktion der Lösung. Man läßt absitzen und filtriert. Der Niederschlag wird mit heißer 0,1 m Ammoniumnitrat- oder -acetatlösung gewaschen. Zur Prüfung auf quantitative Abscheidung versetzten wir das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und erhitzten zum Sieden. Zum Zeichen der vollständigen Fällung muß die Lösung klar bleiben. Der Niederschlag von SnS_2 wird bei möglichst niedriger Temperatur im schräggestellten Tiegel verascht, wobei zu beachten ist, daß keine reduzierenden Flammengase in den Tiegel gelangen. Bei unrichtigem Veraschen wird der Niederschlag grau statt weiß. Man bringt Tiegel und Niederschlag in einen elektrischen Ofen und glüht 1 Std bei 1000° C. Bei richtiger Arbeitsweise wird kein SO_3 zurückgehalten und ist ein Zusatz von Ammoniumcarbonat daher nicht nötig.

Der Vergleich der nachfolgenden Tab. 4 mit den Resultaten von Henz[4] (Elektrolyse), Krokowski[5] (Fällung mittels Bromwasser als Zinnoxydhydrat), Linke und Preissecker[8] (Fällung als SnS), sowie der Vergleich mit den Arbeitsvorschriften der genannten Autoren läßt die volle Gleichberechtigung der Fällungsmethode mit Thioformamid erkennen. Die Fällung mit Thioformamid in schwachsaurem Gebiet übertrifft die Fällung als Zinnsäure vor allem in der Schnelligkeit der Ausführung.

Tabelle 4. *Fällung von $SnCl_4$-Lösungen mit Thioformamid.*

Zinn (Sn)			
Theoretischer Wert	gefundener Wert	Differenz	
mg	mg	mg	%
24,6	24,7	+ 0,1	+ 0,40
25,6	25,8	+ 0,2	+ 0,78
75,1	75,3	+ 0,2	+ 0,26
101,4	101,8	+ 0,4	+ 0,40
108,3	108,1	— 0,2	— 0,18
146,0	146,3	+ 0,3	+ 0,20
150,0	150,0	± 0,0	± 0,00
150,0	150,5	+ 0,5	+ 0,33
210,4	210,2	— 0,2	— 0,10
246,7	246,7	± 0,0	± 0,00
247,4	247,5	+ 0,1	+ 0,04
341,9	340,7	— 1,2	— 0,35

Gegenüber H_2S-Gas hat Thioformamid als Fällungsmittel folgende Vorteile:

1. Die Fällungen sind durchweg in kurzer Zeit beendet.

2. Starke Geruchsbelästigung durch Schwefelwasserstoff wird ausgeschaltet, somit läßt sich vielfach ein Säureabzug vermeiden und die Fällungen können direkt auf dem Arbeitstisch vorgenommen werden. Der H_2S-Entwicklungsapparat entfällt.

3. Die Niederschläge lassen sich leicht filtrieren und auswaschen.

4. Die Schwierigkeiten, Niederschlagsteilchen vom Einleitrohr entfernen zu müssen, fallen weg.

Die Vorteile sind etwa die gleichen, wie sie Barber und Grzeskowiak[9] bei Verwendung von Thioacetamid angeben. Diesem Reagens gegenüber hat Thioformamid den Vorteil, daß es ohne apparativen Aufwand leichter hergestellt werden kann. Den angegebenen Vorteilen steht der Nachteil einer vermehrten Schwefelabscheidung bei den Fällungen entgegen, der jedoch im Falle des Antimons bzw. Zinns nicht störend wirkt, da der freie Schwefel bei Behandlung des Antimonsulfides im Asbestofen oder bei der Umwandlung des Zinnsulfides in SnO_2 ohnehin absublimiert.

Zusammenfassung.

Die Fällung und Bestimmung von Antimon und Zinn mit dem Sulfidfällungsmittel Thioformamid wird beschrieben und Vor- und Nachteile dieses Reagenses gegenüber Einleiten von H_2S-Gas werden aufgezeigt. Antimon läßt sich in orangeroter und schwarzer Modifikation fällen. Am schnellsten erfolgt die Fällung des roten Sulfides, das entweder nach Lösen in Säure maßanalytisch bestimmt wird oder in die schwarze Modifikation übergeführt werden kann. Man kann auch unmittelbar die schwarze Form zur Fällung bringen, die dann nach der Arbeitsvorschrift von Biltz[2] weiterbehandelt wird. Zinn läßt sich aus schwachsaurer Lösung rasch als SnS_2 fällen, wobei der Niederschlag schnell absitzt, gut filtriert und gründlich ausgewaschen werden kann. Die zulässigen Säurekonzentrationen werden angegeben, die Fehlergrenzen der Bestimmungen aufgezeigt.

Literatur.

[1] Beckett, E. G.: Diss. Zürich 1909, durch[6], S. 85. — [2] Biltz, H. u. W.: Ausführung quantitativer Analysen. 5. Aufl., S. 94. — [3] Luff, G.: Chem. Ztg. **47**, 601 (1923). — [4] Henz, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **37**, 39 (1903); vgl. diese Z. **46**, 593 (1907). — Vortmann, G., u. A. Metzl: Diese Z. **44**, 525 (1905). — [5] Krokowski, T.: Diese Z. **117**, 105 (1939). — [6] Brennecke, E.: Schwefelwasserstoff in der quant. Analyse. Stuttgart, F. Enke 1939. — [7] Löwenthal, J.: Journ. f. pr. Ch. **56**, 366 (1852). — [8] Linke, B., u. H. Preissecker: Diese Z. **94**, 238 (1933). — [9] Barber, H. H., u. E. Grzeskowiak: Analyt. Chemistry **21**, 192 (1949); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [10] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **5**, 60 (1951); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951).

Prof. Dr. A. Musil,
Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Colorimetrische Rutheniumbestimmung.

Von

A. Musil und R. Pietsch.

(Eingegangen am 11. August 1952.)

Da Ruthenium mit verschiedenen organischen Stoffen stark gefärbte Komplexe liefert, wurde die Verwendbarkeit eines solchen Komplexes zur colorimetrischen Rutheniumbestimmung untersucht.

Als selbst farbloses Reagens wurde Thioharnstoff zur Komplexbildung herangezogen, das mit dreiwertigem Ruthenium eine blaue Farbe gibt. Die Reaktion ist als sehr empfindlich bekannt.

Um festzustellen, ob sich der Komplex mit Thioharnstoff überhaupt zur Colorimetrierung eignet, wurden aus ein und demselben Aufschluß, dessen Durchführung später beschrieben wird, verschiedene Verdünnungen miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß die Werte im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit übereinstimmen und keine Störungen der Farbintensität des Komplexes durch Verdünnung eintreten.

Verdünnung etwa	Ru-Menge mg/mg	Wert gefunden mg	Fehler %
7 : 2	0,84/0,24	0,86	+ 2,5
5 : 2	1,20/0,48	1,18	— 2,0
5 : 2	0,89/0,36	0,90	+ 1,1
2 : 1	0,48/0,24	0,485	+ 1,2

Nachdem sich auf diese Art gezeigt hat, daß der Komplex zur Colorimetrierung geeignet ist, wurde nach einer geeigneten Methode gesucht, um metallisches Ruthenium in dreiwertiger Form in Lösung zu bringen. Der Aufschluß wurde in einem Silbertiegel durchgeführt, und zwar zuerst mit einem Gemenge von Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd. Bei größeren Rutheniummengen (ca. 30 mg) verläuft dieser Aufschluß rasch und tadellos, ohne daß der Tiegel nennenswert angegriffen wird. Das Verfahren hat sich bei der Herstellung von Standardlösungen bewährt, da hier größere Rutheniummengen aufgeschlossen werden müssen. Bei kleineren Mengen Ruthenium, wie sie zu den Einzelbestimmungen verwendet wurden (1—3 mg), griff das Natriumperoxyd auch in noch so geringer Beigabe den Tiegel sehr stark an. Es waren stets große Mengen Silber im Aufschluß vorhanden. Diese Silbermengen wirken sehr störend, da während der nachfolgenden Aufarbeitung eine starke Trübung von

Silberchlorid eintritt, die die Colorimetrierung praktisch unmöglich macht. Bei Aufschlüssen kleiner Mengen Ruthenium wurde deshalb nur Ätznatron allein verwendet, wobei für einen ungehinderten Zutritt der Luft gesorgt wurde. Die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes genügt für die geringen Mengen Ruthenium vollkommen.

Die erhaltene Ruthenatschmelze wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure auf ein Volumen eingedampft, wie es für die verwendeten Maßkolben von 50 ml notwendig war. Dieses Eindampfen reicht hin, um eine gute Reduktion des Ruthenates zu dreiwertigem Ruthenium zu erhalten, das allein mit Thioharnstoff unter Bildung des blauen Komplexes reagiert.

Durchführung der Analysen.

Zur Bestimmung unbekannter Mengen von Ruthenium auf colorimetrischem Wege haben sich besonders folgende zwei Wege als günstig gezeigt:

a) Eichung einer Standardlösung von dreiwertigem Ruthenium mittels mehrerer Aufschlüsse und danach Analyse unbekannter Mengen Ruthenium mit Hilfe dieser geeichten Standardlösung.

b) Vergleich der Aufschlüsse bekannter und unbekannter Mengen Ruthenium mit Hilfe einer Rutheniumsalzlösung beliebiger unbekannter Stärke.

Die Arbeitsmethoden des Aufschlusses und der Komplexbildung sind in beiden Fällen die gleichen.

Herstellung der Standardlösung.

Eine größere Menge metallischen Rutheniums wurde im Silbertiegel mit einer reichlichen Menge Ätznatron über einem Bunsen-Brenner bis zur ruhigen Schmelze erhitzt. Danach wurden einige Körnchen frisches Natriumperoxyd zugegeben und die Schmelze, mit Deckel versehen, 10 min sich selbst überlassen. Dann wurde vorsichtig umgeschwenkt, um zu sehen, ob alles Metall aufgeschlossen war. War dies der Fall, so wurde die Flamme verstärkt, bis die Schmelze schwach rotglühend erschien und der Boden des Tiegels beim Umschwenken blank war. Hierauf ließ man vollständig auskühlen, löste die Schmelze in Wasser, übergoß in eine Eindampfschale und spülte mit Wasser nach. Zu der orangeroten Ruthenatlösung wurde so lange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis unter Gasentwicklung vollständige Entfärbung eintrat. Jetzt wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entsteht eine hellgelbbraune, langsam dunkelbraun werdende Lösung von dreiwertigem Ruthenium. Man dampfte 3mal mit je 10 ml konzentrierter Salzsäure fast zur Trockne ein, löste in Wasser, überführte die Lösung in einen Maßkolben, versetzte mit soviel konzentrierter Salzsäure, daß die Lösung an Salzsäure 1 : 4 verdünnt war, ließ in einem Thermostaten, der durch fließendes Wasser auf einer Temperatur von 12—13° C gehalten wurde, mehrere Stunden stehen, füllte mit Wasser zur Marke auf und beließ auch weiterhin im Thermostaten. Eine so hergestellte und aufbewahrte Lösung hielt sich vollkommen unverändert.

Aufschluß zur Eichung und Bestimmung.

1—3 mg Ruthenium wurden im Silbertiegel mit etwa 2 g Ätznatron geschmolzen. Nach 5 min begann sich die Schmelze in der Umgebung der Metallteilchen zu

bräunen. Jetzt wurde vorsichtig umgeschwenkt, und zwar so, daß sich nur die Rutheniumteilchen in der Schmelze bewegten, die Schmelze aber möglichst in Ruhe blieb und nicht an den Tiegelwandungen emporgehoben wurde. Dieses vorsichtige Schwenken ist für einen quantitativen Aufschluß unbedingt erforderlich, da sich dadurch die Teilchen stets in neuer Lage befinden und keine Gefahr besteht, daß sie sich an der Tiegelwand festlegen. Solche scheinbar durch geringe Legierung mit dem Silber des Tiegels festgelegte Teilchen lassen sich nur mehr schwer und nach langer Zeit aufschließen und bringen stets Verluste. Das Umschwenken wird während des ganzen Aufschlusses, also 30—40 min lang, fortgesetzt. Keinesfalls darf es früher als nach 30 min abgebrochen werden, auch wenn der Aufschluß zu diesem Zeitpunkt beendet erscheint. Nach vollkommenem Abkühlen wird der Tiegel so hoch mit Wasser angefüllt, als das Ätznatron an den Tiegelwänden emporgeklettert war. Das Auflösen wurde durch leichtes Erwärmen beschleunigt. Man gießt die Lösung danach in eine Abdampfschale, spült nach, versetzt mit 10 ml konzentrierter Salzsäure und dampft am Wasserbade während etwa 3 Std so weit ein, daß das ausgeschiedene Natriumchlorid noch mit etwa 5 ml Salzsäure bedeckt bleibt. Nun wird mit Wasser verdünnt, mit einem Glasstabe bis zur Auflösung des Kochsalzes umgerührt, die Lösung in einen Maßkolben übergeführt, mit Wasser fast bis zur Marke aufgefüllt, in den Kaltwasserthermostaten gegeben und nach Temperaturangleich bis zur Marke aufgefüllt.

Komplexbildung.

Bestimmte Mengen der Standardlösung und der Probe werden den Maßkolben entnommen und in 2 gleiche kleine Maßkolben abgefüllt, deren Größe sich nach Art des jeweils vorhandenen Colorimeters richtet. Im vorliegenden Falle waren es 25 ml. Danach kommen in die beiden Maßkolben aus Büretten je 2 ml konzentrierte Salzsäure und je 2 ml kaltgesättigte Thioharnstofflösung. Mit Wasser wird fast bis zur Marke aufgefüllt, 10 min in den Kaltwasserthermostaten gestellt, danach bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, und in zwei gleiche kleine trockene Kolben umgefüllt. Die Kolben werden mit Korkstopfen, die vorher mit Wasserdampf gesättigt wurden, fest verschlossen in einem Thermostaten von 60° C gegeben und 15 min darin belassen. Während dieser Zeit bildet sich der Komplex vollkommen aus. Eine tiefere Temperatur bewährte sich nicht, da sich dabei der Komplex zu langsam vollständig bildet, eine höhere Temperatur empfiehlt sich ebenfalls nicht, weil durch den Druck des Wasserdampfes in den Kölbchen die Korkstopfen gelockert werden und Wasser entweicht, was zu Fehlern führt. Nach 15 min wurden die beiden Kölbchen wieder in den Kaltwasserthermostaten von 13° C gestellt, darin 10 min abkühlen gelassen, danach abgetrocknet und durch Umschütteln das Kondenswasser, das sich im Heißwasserthermostaten an den Kolbenhälsen niedergeschlagen hatte, mit der Lösung vereinigt. Jetzt sind die beiden Lösungen zur Colorimetrierung bereit.

Die Standardlösungen, die, durch den Aufschluß bedingt, stets etwas Silber enthalten, bilden den Komplex wesentlich schneller, zum Teil schon im Kaltwasserthermostaten; es muß demnach das in den Lösungen vorhandene Silber einen für die Komplexbildung günstigen Einfluß ausüben.

Ferner wurde beobachtet, daß manchmal aus unbekannten Gründen trotz vollkommen gleicher Behandlung die Lösungen der Aufschlüsse vollkommen farblos werden. Dies hat aber für die Bestimmung keinerlei Einfluß, da sich der Komplex unter den angegebenen Bedingungen stets vollkommen bildet.

Es wurden jeweils 10 Einstellungen am Colorimeter gemacht und daraus gemittelt. Bei der ersten Bestimmungsmethode, bei der die Standardlösung durch mehrere Aufschlüsse geeicht wird, ergab sich ein von Standardlösung zu Standardlösung verschiedener Betrag, der von den Rohwerten abgezogen werden mußte, um die richtigen Resultate zu erhalten. Es hat sich als besser erwiesen, im Nachhinein einen bestimmten Bruchteil zu korrigieren als durch die Eichung den Titer der Standardlösung festzustellen. Im folgenden gibt eine kleine Tabelle einen Auszug aus den nach dieser Methode erzielten Resultaten:

Ruthenium mg	Zur Bestimmung verwendet mg	Wert A	Korrektur durch Eichung der Standard-Lösung $-\frac{A \cdot 17}{100}$	Gefunden mg	Fehler %
4,04	0,937	1,097	0,186	0,911	— 2,7
2,77	1,100	1,239	0,219	1,075	— 2,3
2,16	0,864	1,026	0,174	0,852	— 1,4
1,72	0,688	0,813	0,138	0,675	— 1,8
0,92	0,368	0,455	0,077	0,378	+ 2,5

Die Fehler liegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stets um $\pm 2\,\%$. Dies ist ein Fehlwert, der bei dem verwendeten visuellen Colorimeter innerhalb der Augenempfindlichkeit lag, d. h. Meßwerte, die $\pm 2\,\%$ um den theoretischen Wert liegende Resultate ergaben, mußten im Colorimeter noch als farbgleich angesehen werden.

Bestimmungen, die nach der zweiten Methode ausgeführt wurden, indem zwei Aufschlüsse, einmal mit bekannter Rutheniummenge und einmal mit der Probe gemacht wurden, zeigten beim Vergleich mit ein und derselben Standardlösung folgende Werte:

Vergleichsaufschluß		Probe			
Ruthenium mg	zur Bestimmung verwendet	Ruthenium mg	zur Bestimmung verwendet	Gefunden mg	Fehler %
1,33	0,266	1,07	0,428	0,422	— 1,4
1,66	0,332	3,19	0,638	0,639	+ 0,2
2,16	0,864	4,04	0,937	0,932	— 0,6
1,72	0,688	0,277	1,100	1,094	— 0,4

Die Werte liegen scheinbar in diesem Falle etwas besser, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sich bei strenger Einhaltung der gleichen Aufschluß- und Aufarbeitungsbedingungen, besonders was die Temperatur und das Schwenken anbelangt, einige Fehlerquellen gegenseitig kompensieren.

Zusammenfassung.

In Weiterführung früherer Arbeiten am hiesigen Institut, welche Untersuchungen über die Fällbarkeit der Platinmetalle Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und weiter die Trennung Palladium-Iridium mittels Thioformamid beinhalten[1], beschäftigt sich vorliegende Arbeit mit einer schnell durchführbaren colorimetrischen Rutheniumbestimmung, die sich besonders für sehr kleine Mengen des Metalles eignet.

Literatur.

[1] Gagliardi, E., u. R. Pietsch: Monatsh. f. Chem. **82**, 432, 656 (1951); **83**, 487 (1952); vgl. diese Z. **136**, 298 (1952).

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Reproduzierbarkeit von Analysenresultaten. Die Ergebnisse von Analysen, die im Verlauf von drei Jahren in einem Laboratorium ausgeführt wurden, beurteilen E. C. Mills und S. E. Hermon[1] vom statistischen Standpunkt. Analysiert wurden Aluminiumlegierungen, Magnesiumlegierungen, Gußeisen, weiche und hochlegierte Stähle, Aluminiumbronzen, Nickellegierungen, leicht schmelzbare Legierungen auf Wismutbasis und Ferrolegierungen, wobei im ganzen 22 Elemente zu berücksichtigen waren. Ein Bild von der Genauigkeit der Analysen erhält man, wenn man die statistisch definierten Variationskoeffizienten (mittlerer quadratischer Fehler der Einzelmessung dividiert durch den Mittelwert) in Abhängigkeit von dem mittleren Gehalt der Proben aufträgt. Ein abnehmender Variationskoeffizient bedeutet wachsende Genauigkeit und umgekehrt. Die Genauigkeit sinkt mit kleiner werdendem Gehalt sowohl bei laufenden Kontrollanalysen als auch bei wissenschaftlichen Analysen, die von besonders geschulten Kräften ausgeführt werden. Im Bereich von 0,05—1% kommt die Genauigkeit der laufenden Kontrollanalysen, bei denen polarographische und photometrische Methoden angewendet werden, derjenigen der wissenschaftlichen Analyse sehr nahe. Demgegenüber bleibt die mit klassischen Methoden erreichbare Genauigkeit zurück. Bei Gehalten von über 5% wird die Genauigkeit wissenschaftlicher und laufender Analysen gleich. Bei Gehalten unter 0,1% wird bei der wissenschaftlichen Analyse noch eine verhältnismäßig große Genauigkeit erzielt, wenn nach relativ einfacher chemischer Vorbehandlung photometrisch gemessen wird. R. Lang.

Thioformamid als Fällungsreagens. In Fortsetzung früherer Versuche[2] berichten E. Gagliardi und R. Pietsch[3] über die Fällbarkeit von *Iridium* und *Rhodium* mit Thioformamid. Es zeigt sich, daß *Iridium* auch unter günstigen Bedingungen (Lösung 2,5 n salzsauer, großer Überschuß an Fällungsmittel, 3 Std

[1] Metallurgia (Manchr.) **45**, 47 (1952). Res. Labor., High Duty Alloys, Ltd.

[2] Vgl. diese Z. **136**, 298 (1952).

[3] Mh. Chem. (Wien) **83**, 487 (1952). Inst. f. anorg. u. analyt. Chem., Univ. Graz.

Einwirkung in der Hitze) nur zu etwa 87% gefällt wird. *Rhodium* wird quantitativ erfaßt, wenn man die 16 Vol% H_2SO_4 enthaltende Lösung (mit etwa 25 mg Rh) mit 15 ml 10%iger Reagens-Lösung im Druckgefäß auf siedendem Wasserbad erhitzt. Der orange bis braun gefärbte Niederschlag wird nach etwa 30 min filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Resultate sind aber auch nach nochmaligem Glühen im O_2-Strom um etwa 11% zu hoch. Der Fehler wird auf Kohlenstoffgehalt des Metalls zurückgeführt. — *Trennung des Palladiums von Iridium.* Palladium wird durch Thioformamid in schwach saurer Lösung sofort gefällt[1], während Iridium zunächst nur reduziert wird und erst nach langer Zeit allmählich fällt. Auf Grund dieser Unterschiede ist eine Trennung der beiden Metalle möglich, wenn von Iridium weniger oder höchstens gleichviel vorhanden ist wie von Palladium. Im andern Falle tritt Mitfällung von Iridium ein, die auch durch mehrmaliges Umfällen nicht zu beseitigen ist: Man erhitzt 100 ml der 1—1,5 n salzsauren Lösung zum Sieden und fällt unter mechanischem Rühren mit der 10%igen Thioformamidlösung. Nach 20 sec verdünnt man mit kaltem Wasser auf das doppelte Volumen und filtriert sofort unter schwachem Saugen in einen Glasfiltertiegel G 4, in welchen man vorher etwas heißes Wasser gegeben hat. Gewaschen wird mit heißem Wasser mit der Vorsicht, daß der Niederschlag nicht trockengesaugt wird. Um etwa mitgefälltes Iridium zu entfernen, löst man den Niederschlag in konz. Salzsäure und möglichst hochprozentigem Wasserstoffperoxyd (Vorsicht, starke Gasentwicklung). Nach Zersetzen des H_2O_2-Überschusses durch längeres Kochen führt man die Fällung des Palladiums erneut durch. Iridium kann im Filtrat durch Hydrolyse bestimmt werden. Die Palladiumwerte sind auf einige Zehntel Prozente genau, die Iridiumwerte etwas zu hoch. H. Schmidt.

Nitrosoguanidin als Reagens. Auf die Ähnlichkeit der *Nickelsalze* von Dimethylglyoxim (scharlachrotes Ni-Salz) und Nitrosoguanidin (feuerrotes Ni-Salz) weisen A. Okáč und J. Gruber[2] hin. Die Ähnlichkeit ist verständlich, wenn man dem Nitrosoguanidin-Salz die Konstitution der tautomeren Isonitrosoform zuerkennt, die um das zentrale Metallatom dieselbe Elektronenkonfiguration aufweist wie Ni-Dimethylglyoxim. Das Nitrosoguanidin reagiert nicht mit Kobalt-Ion, gibt aber ein braunes Kupfersalz und ein explosives Silbersalz. Der Verwendung von Nitrosoguanidin als Reagens in der analytischen Praxis steht seine nicht leichte Darstellbarkeit in reinem Zustand und seine Unbeständigkeit in saurer Lösung entgegen. R. Lang.

Isochinolin als Reagens. Isochinolin eignet sich in Gegenwart von Rhodanid nach Versuchen von H. F. Schaeffer[3] zum *mikroskopischen Nachweis von Zink, Cadmium, Kupfer und Kobalt.* Es bilden sich charakteristische Kristalle, die z. B. bei Zink die Zusammensetzung $Zn(C_9H_7N)_2(SCN)_2$ haben. Die Grenz-Konzentrationen betragen bei Cu und Zn 1 : 15000, bei Cd 1 : 5000 und bei Co 1 : 4000, wobei die Empfindlichkeit von Acetat über Chlorid, Sulfat zu Nitrat abnimmt. Die Kristalle, die sich aus öligen Absonderungen bilden, lassen sich durch Größe, Form und Farbe, hellgrün bei Cu, blau bei Co, auch nebeneinander erkennen. Ni läßt sich durch Zusatz eines Tropfens Dimethylglyoxim-Lösung über den Dämpfen einer Ammoniakflasche unterscheiden. Störend wirkt die gleichzeitige Anwesenheit von Ag, Hg, Fe, Bi oder Sb; bei Konzentrationen unter 1 : 10000 ist die rötliche Eintrübung durch Eisenlösung weniger störend.

Als Reagens verwendet man ein Gemisch gleicher Raumteile von 1 m Ammoniumrhodanidlösung und 0,4 m Isochinolinlösung (26 g Substanz werden mit

[1] Vgl. diese Z. **136**, 298 (1952).

[2] Chem. Listy **45**, 49 (1951) [Tschechisch]. Inst. f. analyt. Chem. d. Univ. Brünn.

[3] Analytic. Chemistry **23**, 1674 (1951). Univ. Valparaiso, Ind.

200 ml 1 n Salzsäure gelöst und auf 500 ml aufgefüllt). Das Gemisch wird erst kurz vor Gebrauch aus den haltbaren Einzellösungen hergestellt. Zur Prüfung läßt man auf einem Objektträger ein Tröpfchen des Reagenses zu einem Tröpfchen der Prüflösung fließen und beobachtet unter dem Mikroskop. Die Kristallbildung setzt innerhalb weniger Minuten ein. Die Reaktionen sind ähnlich den schon früher empfohlenen Nachweisen mit Chinolin und Rhodanid[1]. H. Zellner.

Eine moderne Analysenwaage beschreibt W. Siegmund[2]. Durch eine neue Form des Waagebalkens (sie ist ähnlich einem nach oben durchgebogenen Kleiderbügel) wird das Trägheitsmoment gegenüber der früher gebräuchlichen Form um 63% herabgesetzt und damit eine kleinere Schwingungsdauer erzielt. Da aber die Schwingungsdauer mit der Belastung der Waage zunimmt, muß zwecks schneller und genauer Anzeige die Dämpfung der Belastung angepaßt werden können, was durch eine eingebaute regelbare Wirbelstromdämpfung ermöglicht wird. Die mit der Belastung abnehmende Empfindlichkeit von Waagen mit Waagebalken aus Metall ist auf die Durchbiegung des Waagebalkens zurückzuführen. Bei der neuen Waage besteht der Waagebalken aus einer keramischen Masse, die eine noch kaum meßbare Durchbiegung zeigt. Die Empfindlichkeit der Waage ist daher über den gesamten Meßbereich konstant. Die 30 cm lange Skala der Waage wird von einem Lichtzeiger bestrichen, der je 1,5 mm 0,1 mg anzeigt. Weiterhin ist die Waage mit Einrichtungen zur Erhaltung der Nullpunktskonstanz, zur Vermeidung von Additions- und Ablesefehlern bei der Ringgewichtsauflage und zum Festklemmen des arretierten Waagebalkens versehen. R. Lang.

Ein Zentrifugiergefäß, das für mehrere Verwendungszwecke geeignet ist, beschreibt M. Cefola[3]. Das etwa 10½ cm lange Gläschen besitzt eine Teilung bis 10 ml und einen Schliffstopfen gegen Verdunstungsverluste. Es kann 1. zum Ausschütteln im Halbmikromaßstab von 2 Phasen, flüssig-flüssig oder flüssig-fest, dienen, wozu zweckmäßig statt des Stopfens ein Rührstab mit maschinellem Antrieb in geeigneter Kunststoffbettung eingesetzt wird. Am unteren Ende trägt er ein kleines Stückchen Platinblech als Rührflügel. Das Gefäß kann 2. weiterhin zum sicheren und staubfreien Aufbewahren von Spuren- oder radioaktiven Lösungen dienen, von denen zur Aktivitätsprüfung von Zeit zu Zeit an der Teilung ablesbare Anteile entnommen werden können. 3. Bei Verwendung als Zentrifugiergefäß sind durch den Stopfen ebenfalls keine Verdunstungsverluste zu befürchten.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Eine einfache qualitative Probe auf Ammoniak in wäßriger Lösung läßt sich nach R. C. O'Neil und W. B. Renfrow[4] mit Jod durchführen. Man neutralisiert 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 10%iger Natronlauge, 2 Tropfen über den Lackmusendpunkt hinaus, schleudert ab, wenn sich ein Niederschlag bildet, gießt die klare Lösung zu 3 mg Jodkörnchen auf einer Tüpfelplatte. Dabei bringt man ein Jodkriställchen mit dem Glasstab an den Rand der Flüssigkeit und läßt es wieder auf den Grund der Vertiefung zurückgleiten. Es zieht dabei einen feinverteilten schwarzen Niederschlag nach sich, der bei niedriger Ammoniakkon-

[1] Vgl. A. Martini: Mikrochem. 7, 30 (1929); J. M. Korenman: Mikrochem. 9, 223 (1931); vgl. diese Z. 99, 197 (1934).

[2] Chemiker-Ztg. 75, 247 (1951).

[3] Analyt. Chemistry 23, 1894 (1951). Fordham Univ., New York, N. Y.

[4] J. chem. Education 29, 94 (1952). College Oberlin, Ohio.

zentration (30 mg/l) in wenigen Sekunden, bei stärkerer Konzentration sich langsamer auflöst. Der in trockenem Zustande hochexplosible schwarze Niederschlag kann durch Zusatz von Natronlauge zerstört werden. H. Zellner.

Kupfer. Eine Bewertung der *neueren Reaktionen auf Kupfer* nahmen an Hand von 89 Veröffentlichungen aus der Zeit von 1936—1945 A. Okáč und J. Čelechovský[1] vor. Einige von den Reaktionen, die auf Grund ihrer Selektivität und Empfindlichkeit und auch Zugänglichkeit der Reagenzien besonders geeignet erscheinen, wurden näher untersucht. — *1. Reaktion mit Antipyrin und Kaliumrhodanid*[2]: Man schüttelt 1 Tropfen der neutralen Probelösung mit 3 Tropfen n Salzsäure, 3 Tropfen Chloroform, 1 Tropfen 10%iger wäßriger Antipyrinlösung und 1 Tropfen einer 5%igen Kaliumrhodanidlösung. Bei größeren Cu-Konzentrationen ist das Chloroform braunviolett, bei niedrigeren orange. Empfindlichkeit 10^{-6}. Die meisten anorganischen Kationen und Anionen beeinträchtigen den Kupfernachweis auch dann nicht, wenn sie in 100fachem Überschuß gegenüber dem Kupfer vorliegen. Störend wirken Co, Hg^{I}, U^{VI}, Fe^{III}. Das letzte kann man mit Na_2F_2 maskieren, doch setzt man damit die Empfindlichkeit des Cu-Nachweises auf $2 \cdot 10^{-5}$ herab. — *2. Reaktion mit Phenolphthalin*[3]: Zu 1 Tropfen der neutralen Probelösung kommen 5 Tropfen 5 n Ammoniumchloridlösung, 5 Tropfen 6 n Ammoniaklösung und 4 Tropfen Reagens. Wird nun die Lösung rosa bis rot, so enthält sie oxydierende Substanzen und ist für diesen Cu-Nachweis unbrauchbar. Bleibt jedoch die Lösung farblos, so werden 7 Tropfen einer 1%igen Kaliumcyanidlösung zugesetzt. In Gegenwart von Cu^{++} tritt Rosa- bis Rotfärbung auf. Empfindlichkeit: $1{,}2 \cdot 10^{-6}$. Bei komplexbildenden Kationen ist ein KCN-Überschuß anzuwenden. Es stören Oxydationsmittel, z. B. $FeCy_6^{3-}$, MnO_4^-, ClO^-, $S_2O_8^{2-}$, Au^{3+}, ferner größere Mengen Co^{2+}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. NH_4^+ stört infolge seines Einflusses auf den p_H-Wert, weshalb dann zu alkalisieren ist. Phenolphthalein wird hergestellt durch Reduktion einer Lösung von 0,5 g Phenolphthalein in 100 ml n Natronlauge mit Zink bis zur Entfärbung. — *3. Reaktion mit Benzidin und Kaliumbromid*[4]: Man bringt 1 Tropfen Probelösung auf Filtrierpapier und gibt in die Mitte des Tüpfels 1 Tropfen Benzidinlösung. Diese Stelle wird mit 1 Tropfen gesättigter KBr-Lösung angetüpfelt und zeigt durch blauen Ring oder Tüpfel Kupfer an. Empfindlichkeit: $2{,}5 \cdot 10^{-7}$. Von anorganischen Kationen und Anionen stören nur Oxydationsmittel. Fe^{3+} läßt sich mit Fluorid maskieren, wobei die Empfindlichkeit auf 10^{-5} herabgesetzt wird. Das Reagens besteht aus einer 10%igen Lösung von Benzidin in Äthylacetat, die nach dem Verdünnen mit 10facher Wassermenge filtriert wird. — *4. Reaktion mit 1,2-Diaminoantrachinon-3-sulfonsäure*[5]: Zu 1 Tropfen Probelösung setzt man 1 Tropfen Reagens (0,05 g Sulfonsäure in 100 ml Wasser) und alkalisiert mit 1 Tropfen n Lauge. In Anwesenheit von Cu^{2+}, Co^{2+} oder Ni^{2+} schlägt Rot- in Blaufärbung um. Bei geringen Konzentrationen tritt Violettfärbung auf. Blindprobe ist dann erforderlich. Empfindlichkeit: 10^{-6} Cu^{2+}, $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Co^{2+} und 10^{-5} Ni^{2+}. Bei höheren Konzentrationen von Co^{2+} und Ni^{2+} fällt ein Niederschlag aus; NH_4^+ schwächt die Reaktion, Hg_2^{2+} stört in 800facher Menge, Mg^{2+} in 200facher. — Man kann auch nacheinander auf Filterpapier Prüf-

[1] Chem. Listy **45**, 52 (1951) [Tschechisch].

[2] Souchay, P.: Bull. Soc. chim. (France) **1940**, 787.

[3] Kolthoff, J. M., u. J. J. Lingane: Mikrochem., Malisch-Festschr. 274 (1936); vgl. diese Z. **114**, 150 (1938).

[4] Kuhlberg, L.: Mikrochem. **20**, 152 (1926); Tananajev, N. A., u. I. Tananajev: Z. anorgan. Chem. **170**, 113 (1928).

[5] Uhlenhuth, R.: Chem.-Ztg. **34**, 887 (1910); vgl. diese Z. **58**, 122 (1911); Ballaban, H. E.: Mikrochem. **27**, 57 (1939).

lösung, Lauge und Reagens tüpfeln. Der Fleck färbt sich blau. Um ein Verdecken der Färbung durch Eigenfarbe des Reagenses auszuschalten, tüpfelt man mit Wasser nach. Der Tüpfel gestattet Unterscheidung der 3 Ionen nebeneinander bei Zugabe von 1 Tropfen Ammoniak und 1 Tropfen gesättigter Ammoniumchloridlösung. Färbt sich der Tüpfel durch Ammoniak rot, liegt Ni^{2+} vor ($2{,}5 \cdot 10^{-6}$), verschwindet die Blaufärbung mit Ammoniak und Ammoniumchlorid, ist Cu^{2+} ($5 \cdot 10^{-7}$) anwesend, während in Gegenwart von Co^{2+} die Blaufärbung bleibt ($5 \cdot 10^{-7}$). Störend wirken beim Tüpfelnachweis außer den erwähnten Ionen auch Al^{3+} in 20- und Mn^{2+} in 200facher Menge. — 5. *Reaktion mit Diphenylcarbohydrazid*[1]: Zu 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung gibt man 0,1—0,2 ml Reagenslösung (0,1 g Hydrazid in 50 ml Äthylalkohol und 50 ml Benzol). Nach dem Umschütteln fügt man soviel Cu^{2+}-freies Wasser zu, bis sich das Benzol abscheidet, das in Cu^{2+}-Gegenwart rotviolett gefärbt ist. Empfindlichkeit: 10^{-6}, mit Blindprobenvergleich 10^{-7}. Oxydationsmittel, ferner Hg^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} stören, Fe^{3+} läßt sich aber wie üblich maskieren. — *6. Reaktion mit 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure*[2]: Zu 1 Tropfen der neutralen Probelösung auf der Tüpfelplatte fügt man 1 Tropfen 1%ige Lösung des Reagenses. Die gelbe Farbe schlägt in Orange um. Empfindlichkeit: 10^{-5}. Störungen verursachen Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}. Das letzte kann mit Fluorid maskiert werden.

H. Freytag.

Um Kupfer als Kupfersulfid zu bestimmen verwenden E. Gagliardi und W. Pilz[3] als Fällungsreagens *Trithiokohlensäure* bzw. ihr aus NaOH und CS_2 bereitetes Natriumsalz Na_2CS_3, abgekürzt T.T. bzw. T.T.Na; das Ammoniumsalz ist weniger gut geeignet. Das tiefrotorange gefärbte Reagens hat den Vorteil, sich geruchlos in verschlossener Flasche unbegrenzt lange aufbewahren zu lassen und auch beim Verarbeiten nur ganz geringen, kaum störenden H_2S-Geruch zu entwickeln. Die bei der Kupferfällung maximal zulässige Säurekonzentration beträgt für HCl 5,5 n, für HNO_3 1 n, für Essigsäure 10 n, für Schwefelsäure bis 6 n (bei Heißfällungen höchstens 5 n). Die Fällung bei Siedehitze verdient den Vorzug vor jener bei Zimmertemperatur, da der heiß gefällte Niederschlag schnell und leicht filtrierbar und mit wenig Flüssigkeit auswaschbar ist. Die Verfasser kennzeichnen das Reagens durch eine „Kennziffer", die die scheinbare Alkalität sowie die Menge des wirksamen Sulfidschwefels angibt, z. B. bedeutet 0,2/40, daß das Reagens scheinbar 0,2 n NaOH und in 10 ml 40 mg Sulfidschwefel enthält. — *Verfahren.* Man versetzt die zu bestimmende Kupferlösung mit Säure unter Berücksichtigung der durch die Kennziffer angegebenen Alkalität und erwärmt zum Sieden, worauf man aus der Pipette das T.T.Na-Reagens in leichtem Überschuß zugibt. Man kocht die Fällung kurz auf, wobei die anfänglich orangerote überstehende Lösung klar und farblos werden muß, filtriert durch Filtertiegel, wäscht mit heißer Lösung von 0,1 n Ammoniumsulfat, alles innerhalb 10 min, und bestimmt CuS in bekannter Weise

H. Zellner.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer, beruhend auf der Messung der Lichtabsorption, die der orangebraune *Kupfer(I)-1,10-Phenanthrolin-Komplex* verursacht, wenden J. P. Mehlig und P. M. Gruzensky[4] bei der Analyse von Erzen an. Das Verfahren rührt im wesentlichen von M. L. Moss und M. G. Mellon[5] her. Man erwärmt 0,7—1,2 g Erz mit einem Gemisch von 10 ml konz. Salzsäure

[1] Knop, J., u. J. Malcher: Chem. Obzor. **14**, 209 (1939).
[2] Sarver, L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 378 (1938).
[3] Monatsh. Chem. (Wien) **83**, 54 (1952). Universität Graz.
[4] Chem. Analyst. **40**, 52 (1951). Oregon State College, Corvallis, Ore.
[5] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 116 (1943).

und 5 ml konz. Salpetersäure solange, bis der Rückstand rein weiß erscheint, raucht mit 5 ml konz. Schwefelsäure ab und trennt vom Eisen durch doppelte Fällung mit Ammoniak. Die vereinigten Filtrate neutralisiert man gegen Lackmus mit 6 n Salzsäure und verdünnt auf genau 1 Liter. 1 ml dieser Lösung versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben der Reihe nach mit 2 ml 6 n Ammoniak, 10 ml 1,10-Phenanthrolinlösung (0,5 g in 500 ml enthaltend), 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (100 g im Liter enthaltend), zur Reduktion von Cu(II), und 20 ml Methylcarbitol (Diäthylenglykol-monomethyläther), um den Komplex in Lösung zu halten. Nun verdünnt man mit Wasser zur Marke und mißt die Lichtabsorption bei 430 mμ gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien. Die Absorptionsmessung braucht nicht sofort ausgeführt zu werden, da der Komplex 24 Std lang beständig ist. Die Kupferwerte entnimmt man einer Eichkurve, die mit reinem Elektrolytkupfer als Testsubstanz zu erstellen ist. Die Beleganalysen von Substanzen mit bis zu 22% Kupfergehalt zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem jodometrisch bestimmten Kupfergehalt. Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Cyanid, Chromat und Thiosulfat stören.

Die colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Diäthyldithiocarbamat[1] (abgekürzt mit DDC bezeichnet) läßt sich nach V. Šedivec und V. Vašák[2] selektiv gestalten, wenn man statt des Natriumsalzes das Bleisalz der Diäthyldithiocarbaminsäure verwendet, um Kupfer(II)-Ion in das braune $Cu(DDC)_2$ überzuführen. Die Umsetzung

$$Pb(DDC)_2 + Cu^{++} = Cu(DDC)_2 + Pb^{++} \qquad (1)$$

vollzieht sich rasch und quantitativ, weil das Löslichkeitsprodukt von $Cu(DDC)_2$ erheblich kleiner als das von $Pb(DDC)_2$ ist. Praktisch verwendet man eine Lösung des Bleisalzes in Chloroform, die man mit der wäßrigen Kupfer-Lösung schüttelt: Kupfer wird von der Chloroformschicht quantitativ als $Cu(DDC)_2$ aufgenommen, während eine äquivalente Menge Blei als Ion in die wäßrige Phase tritt. Die Lichtabsorption der Chloroformschicht wird gemessen. Außer Kupfer-Ion geben auch Quecksilber(II)-Ion und Silber-Ion mit dem Bleisalz die entsprechenden Diäthyldithiocarbamate, die noch schwerer löslich sind als das Kupfersalz. Obzwar sie mit in die Chloroformschicht übertreten, stören sie ebensowenig wie das überschüssige Bleisalz, da sie wie dieses farblos sind. Leichter löslich als das Bleisalz sind die Diäthyldithiocarbamate von Cd, Ni, Fe, Zn, As und Tl. Die Ionen dieser Metalle setzen sich deshalb mit dem Bleisalz nicht um, bleiben in der wäßrigen Phase und stören darum auch nicht in großer Menge. Ähnlich verhält sich Kobalt-Ion gegen das Bleisalz, obzwar nach L. Malatesta[3] die molare Löslichkeit von $Co(DDC)_2$ kleiner ist als die von $Pb(DDC)_2$.

Die Lösung des Bleisalzes in Chloroform muß frei von Kupferspuren und von Natriumsalz sein. Zur Bereitung einer solchen löst man 0,2 g Bleiacetat in Wasser, gibt 10 ml 10%ige Seignettesalzlösung zu, alkalisiert mit Kalilauge, fügt 10 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung und 0,25 g Natriumdiäthyldithiocarbamat, das man zuvor in Wasser gelöst hat, zu, schüttelt mit 500 ml Chloroform aus, trennt die Chloroformschicht ab, schüttelt sie mit redestilliertem Wasser aus, trennt vom Wasser, filtriert die organische Lösung durch ein trockenes Filter und füllt das

[1] Vgl. V. Šedivec und V. Vašák, Coll. československ. chem. Commun. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52).

[2] Chem. Listy **45**, 435 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Chimica e industria **23**, 319 (1941). Anmerkung des Referenten: Das abnorme Verhalten von Kobalt-Ion kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Bildung des schwerer löslichen Kobaltdiäthyldithiocarbamates stets über eine primäre Modifikation führt, die leichter löslich ist als das Salz $Pb(DDC)_2$.

Filtrat mit redestilliertem Chloroform zu 2000 ml auf. Man bewahrt die Lösung in einer Flasche aus dunklem Glas auf. 25 ml des so bereiteten Reagenses genügen zur Extraktion von 400—500 μg Kupfer. *Zwecks Bestimmung des Kupfers* pipettiert man zur 50—100 ml betragenden Probelösung (p_H 3—12) 25 ml Reagenslösung, schüttelt 1 min durch, trennt die Chloroformschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter und mißt ihre Lichtabsorption in der 20 ml-Küvette des lichtelektrischen Lange-Colorimeters unter Vorschaltung des Grünfilters. Die Kupferwerte entnimmt man einer Eichkurve. Im alkalischen Bereich enthält die Probelösung das Kupfer als Ammoniakat oder als Tartratkomplex. Eisen macht stets die Bindung an Tartrat und Alkalisieren erforderlich. Die Beleganalysen sind sehr befriedigend. Es wurden 2—200 μg Kupfer in Schwermetallsalzen bestimmt. Die Methode wurde zur Bestimmung des *Kupfergehaltes von Feinchemikalien* verwendet. Die Einwaagen betrugen bis 4 g (bei Ni-, Co- und Mn-Salzen). Auch zur *Bestimmung des Kupfergehaltes von kupferarmen Legierungen und Erzen* ist die Methode anwendbar. As, Sb und Sn stören gar nicht, und selbst Wismut, das ein gelbes Diäthyldithiocarbamat bildet, stört bei Vorschaltung des Grünfilters nur wenig. R. Lang.

G. F. Smith und W. H. Curdy[1] empfehlen *2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (Neo-cuproin)* als Reagens zur spektrophotometrischen Kupferbestimmung. Neocuproin gibt mit Kupfer(I) in essigsauer, gepufferter Lösung einen orange gefärbten Komplex, dessen maximale Absorption bei 454 mμ liegt. Über den Bereich von 0,15—10 Teilen Kupfer pro Million entspricht die Farbintensität dem Beerschen Gesetz. Die Löslichkeit des Komplexes in Amyl-, Isoamyl- und n-Hexylalkohol (der letzte am besten geeignet) erlaubt seine Extraktion aus wäßrigen Lösungen; die Erkennungsgrenze liegt bei 0,03 μg Kupfer. Unter den Arbeitsbedingungen bildet außer Kupfer kein anderes Kation einen extrahierbaren gefärbten Komplex. Die gewöhnlichen Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat, Tartrat, Citrat und Acetat stören nicht; in Anwesenheit von Phosphat und Pyrophosphat sind 2—3 Extraktionen notwendig, um Störungen zu vermeiden. Perjodat, Nitrit, Thiocyanat und Ferricyanid sind zu entfernen. — *Kupferbestimmung in Gegenwart von Eisen (Bestimmung im Stahl)*: Ferro- und Ferri-Ion werden durch Zugabe von ungefähr 6 g Natriumcitrat je Gramm Eisen maskiert. Der p_H-Wert der Lösung soll zwischen 4 und 6 liegen (Pufferung mit Natriumacetat), zur Reduktion verwendet man einen 2fachen Überschuß von Hydroxylaminhydrochlorid, als Kupferreagens einen 100%igen Überschuß an Neo-cuproin. Zum Extrahieren genügen 10 ml n-Hexylalkohol. Man bringt die Extrakte mit diesem Alkohol auf Volumen und bestimmt die optische Dichte. Es ist mit einem durchschnittlichen Fehler von —1,3% zu rechnen. Die Herstellung von Neo-cuproin wurde von F. H. Case[2] beschrieben. H. Schmidt.

Die Kupferbestimmung mit Dithizon in homogener Phase durchzuführen, schlagen R. Delavault und R. Irish[3] vor. Sie verwenden als Lösungsmittel Aceton mit einem Wassergehalt von 10%[4]. Titriert wird in einem offenen Kolben auf einen bläulichgrauen Farbton. Eisen(III)-Salze stören infolge Oxydationswirkung. Der hierdurch bedingte Fehler läßt sich durch eine Eichung eliminieren. Für Mikrobestimmungen lassen sich bei nicht zu hohen Eisengehalten gute Ergebnisse erzielen, wenn man außer Dithizon die hundertfache Menge an Phenylhydraziniumsulfat zusetzt. Die sich aus der Oxydationswirkung von Eisen(III)-Salz ergebenden

[1] Analyt. Chemistry **24**, 371 (1952). Noyes Labor., Univ. of Illinois, Urbana, Ill.

[2] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3994 (1948).

[3] C. r. Acad. Sci. (Paris) **233**, 1614 (1951).

[4] Früher verwendeten R. Delavault und R. Irish [C. r. Acad. Sci. **229**, 1079 (1949)] eine Lösung von Dithizon in verdünntem wäßrigem Ammoniak.

Schwierigkeiten lassen sich, da die Oxydation von Dithizon langsamer vor sich geht als die Umsetzung mit Kupfer(II)-Ionen und da der einmal gebildete Komplex viel oxydationsbeständiger ist als das freie Dithizon, vermeiden, wenn man das Kupfer in einer Lösung, die 80%ig an Aceton ist, mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Der größte Teil des angewandten Acetons, der gebildete Komplex, das überschüssige Dithizon und dessen Oxydationsprodukte befinden sich am Ende der Reaktion in der Tetrachlorkohlenstoffschicht; während des Titrierens bildet sich eine relativ beständige Emulsion. W. Dewald.

Die elektrolytische Trennung und Bestimmung von Kupfer, Wismut, Blei und Zinn durch Abscheidung an einer Platinelektrode aus Tartratlösung bei kontrolliertem Kathodenpotential untersuchen J. J. Lingane und S. L. Jones[1]. Die Einflüsse des p_H-Wertes, der totalen Tartratkonzentration, der Temperatur und des Kathodenpotentials wurden geprüft. Der bereits früher beschriebene Potentiostat[2] hielt das Kathodenpotential automatisch bis auf 0,01 Volt konstant. Man kontrollierte das Kathodenpotential durch Messung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Das Anfangsvolumen der Lösung war gewöhnlich 200 ml.

Die *Trennung von Kupfer und Wismut* ist unter folgenden Bedingungen sicher möglich: Es darf nicht mehr als etwa 400 mg Bi je 200 ml vorhanden sein. Die Tatratkonzentration soll 0,25 bis 0,5 m betragen. Der p_H-Wert der Lösung soll zu Anfang nicht über 6 und gegen das Ende der Kupferabscheidung nicht unter 5,2 liegen, wenn große Mengen Wismut vorliegen. Durch Zugabe von 1 g Bernsteinsäure je 100 mg Kupfer wird verhindert, daß der p_H-Wert der Lösung unter 5,2 sinkt. Zur Beschleunigung der Kupferabscheidung sollen etwa 2 g Hydrazindihydrochlorid je 200 ml Lösung zugesetzt werden. Die Temperatur soll nicht höher als 30° C sein. Für die Kupferabscheidung soll das Kathodenpotential innerhalb der Grenzen —0,30 und —0,28 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode gehalten werden. Bei der anschließenden Abscheidung von Wismut soll der p_H-Wert der Lösung zwischen 4,5 und 5,5 liegen und das Kathodenpotential —0,4 Volt gegen die Kalomelelektrode betragen. Wenn kein Blei vorhanden ist, dann kann das Kathodenpotential bis auf —0,50 Volt erhöht werden. Die Trennung von Kupfer und Wismut verläuft sehr befriedigend, wenn bis zu 1 g Zinn, Antimon, Cadmium oder Nickel anwesend sind. Mangan, Zink und Magnesium bis zu je 200 mg, Blei bis zu 50 mg und $Eisen^{III}$ bis zu 40 mg stören nicht. Aluminium behindert die Reduktion von Kupfer und Wismut. Jedoch stören bis 200 mg Al nicht, wenn man das Kathodenpotential für die Kupferabscheidung auf —0,40 und für die Wismutabscheidung auf —0,6 Volt steigert. Mäßige Mengen Nitrat und Sulfat sind ohne Einfluß. Es stören Silber und Quecksilber, die mit dem Kupfer abgeschieden, und Selen und Tellur, die durch Hydrazin reduziert werden.

Zur Trennung und Bestimmung von Kupfer, Wismut, Blei und Zinn sind folgende Bedingungen einzuhalten: 200 ml Volumen, Tartratkonzentration 0,25 m, Anfangs-p_H-Wert 5,8 bis 6,0, Zugabe von 1 g Bernsteinsäure je 100 mg Kupfer und 2 g Hydrazindihydrochlorid. Kathodenpotential gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei der Kupferabscheidung —0,30 Volt, bei der Wismutabscheidung —0,40 Volt und bei der Bleiabscheidung—0,60 Volt. Zwischen den einzelnen Abscheidungen ist keine weitere Behandlung der Lösung nötig. Zu Beginn der Wismutabscheidung ist der p_H-Wert der Lösung auf 5,2 bis 5,5 und zu ihrem Ende auf 4,9 bis 5,1 gesunken. Die Abscheidung von jedem Metall dauert etwa 45 min. In jedem Fall wird die Elektrolyse unterbrochen, wenn die Stromstärke für 10 min

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1798 (1951). Harvard Univ., Cambridge 38, Mass.

[2] Lingane, J. J. und S. L. Jones, Analyt. Chemistry **22**, 1169 (1950); vgl. diese Z. **134**, 128 (1951/52).

auf einen konstanten Minimalwert gesunken ist (etwa 3 mA nach der Kupfer- und 10 bis 12 mA nach der Wismutabscheidung). Nach der Bleiabscheidung wird die Lösung mit 20 ml konz. (12 n) Salzsäure angesäuert, 2 g Hydrazindihydrochlorid zusätzlich beigemengt und Zinn bei —0,60 bis —0,65 Volt abgeschieden. Die Genauigkeit der Cu-, Bi- und Sn-Bestimmungen ist befriedigend. Blei wird mit einem negativen Fehler bestimmt, was nachweislich auf einen Verlust durch Waschen zurückzuführen ist. Die Elektroden werden mit wenig Wasser, dann mit reinem Aceton gewaschen und bei 110° C getrocknet.

Hydrazin hat sich gegenüber von Hydroxylamin als weit wirksamerer Depolarisator erwiesen, da es nicht nur das Anodenpotential wesentlich tiefer hält, sondern zufolge der Reduktion von Cu^{II} zu Cu^{I} die Kupferabscheidung stark beschleunigt. R. Lang.

Silber. *Die neue gravimetrische Bestimmung von Silber*, welche I. Ubaldini und Luisa Nebbia[1] schildern, beruht auf der quantitativen Fällung eines zuerst weißlichen Niederschlages mit Mercaptobenzothiazol[2] in ammoniakalischer Lösung, der beim Erhitzen eine schöne gelbe Farbe annimmt. Benutzt man eine ammoniakalische Lösung von Mercaptobenzothiazol als Fällungsreagens, so ergeben sich nach dem Trocknen und auch nach dem Glühen des Niederschlages zu hohe Analysenwerte für Silber. Hingegen erhält man zufriedenstellende Ergebnisse, wenn man das Reagens in der kleinstmöglichen Menge Kalilauge löst und dann so viel Ammoniak zufügt, als der verwendeten Kalilauge entspricht. Eine solche Lösung ist im verschlossenen Behälter monatelang haltbar. Das Ag-mercaptobenzothiazolat ist in der Kälte gegen bis zu 20% freie Salpetersäure beständig. Es verhält sich analog der Pt-Verbindung[3]. — *Arbeitsvorschrift*: Man erwärmt die ammoniakalische Silberlösung, die 2–3% Ammoniumsalze und nicht mehr als 1,0–1,5% Silber enthalten darf und fügt einen geringen Überschuß Reagenslösung zu. Man beläßt einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach etwa 1 Std. filtriert man durch einen Goochtiegel ab, wäscht mit 2% Ammoniak enthaltendem, warmem Wasser, dann einige Male mit destilliertem Wasser und schließlich mit warmem Alkohol. Man trocknet bei 105–110° C und wägt aus. Der Faktor beträgt 0,39356. Befinden sich neben Silber noch andere, störende Metalle in der Lösung, so trennt man ersteres als Chlorid, das in Ammoniak gelöst wird. Fällung mit Mercaptobenzthiazol erfaßt noch 0,002% Ag; der Niederschlag ist auch dann noch gut filtrierbar, ein Vorteil gegenüber der Fällung als Chlorid. — Die neue Bestimmungsmethode ist auf die *Chlorbestimmung in organischen Verbindungen* anwendbar. Sie schließt sich an die Methode von Carius an. H. Freytag.

Für die photometrische Bestimmung von Silberspuren empfehlen E. B. Sandell und J. J. Neumayer[4] die Fällung mit Zinn(II)-chlorid aus salzsaurer Lösung unter Anwendung von Tellur als Kollektor, Lösung des Niederschlages und Farbmessung in der Lösung nach Zusatz von p-Diäthylaminobenzylidenrhodanin als Reagens. 0,5 μg Ag können auf diese Art in 1 g Probe bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich zur Spurenbestimmung von Silber *in Sulfiden*, *in Meteoreisen*, *Pflanzenaschen* usw. — 50 ml der 0,5–25 μg Ag enthaltenden, 2 n salzsauren Lösung versetzt man unter Rühren mit 1 ml $TeCl_4$-Lösung (1 mg Te in 1 ml) und 10 ml (in Anwesenheit von Eisen(III) oder Kupfer mit mehr) $SnCl_2$-Lösung (15 g Dihydrat in 100 ml 2 n Salzsäure). Man erhitzt, hält im Sieden bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, filtriert dann und wäscht zuerst mit 50 ml n

[1] Ann. di Chimica **41**, 181 (1951). Soc. Montecatini, Novara.

[2] C. Spacu u. M. Kuraš, diese Z. **102**, 25 (1935).

[3] I. Ubaldini, Gazz. chim. ital. **78**, 297 (1948).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1863 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

Schwefelsäure, schließlich mit 50 ml Wasser, wobei jede Spur von Chlorid und anderer Fremdsubstanz entfernt werden muß. Den Tellurniederschlag löst man mit 1 ml-Portionen heißer konzentrierter Salpetersäure aus dem Filtertiegel, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 0,4 bzw. 1 ml 1,25 n Salpetersäure und 1 ml Wasser auf und bringt in 10 ml- bzw. 25 ml-Kölbchen, je nachdem die Lösung weniger oder mehr als 3 μg Ag enthält. Die Lösungen in den Kölbchen versetzt man mit 0,4 bzw. 1 ml Reagenslösung (0,05 g in 100 ml Äthanol) und photometriert innerhalb 30 min bei etwa 495 mμ. Eichkurven werden mit $AgNO_3$-Standardlösungen von entsprechenden Konzentrationen angelegt. Für Gehalte von weniger als 0,5 μg Ag kann auch der visuelle Farbvergleich mit Standardserien benutzt werden, wobei das Endvolumen 5 ml oder weniger betragen und das Rhodaninvolumen entsprechend verringert werden soll. - Bei Anwesenheit größerer Mengen Blei fällt Bleichlorid aus, das durch Auswaschen mit wenig n Salzsäure in Lösung zu bringen ist. Größere Mengen Kupfer (0,2 g) verhindern die vollständige Ausfällung des Silbers mit Tellur. In diesem Falle wird die Fällung im Filtrat des ersten Niederschlages nach neuem Zusatz von 1 ml Tellurlösung wiederholt. In Anwesenheit von Palladium (<15 μg in 25 ml Endvolumen) fügt man 0,1 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoxim-Lösung zu, läßt 10 min stehen und versetzt erst dann mit dem Rhodaninreagens. Kleine Mengen anderer Metalle stören nicht. H. Schmidt.

Das vorstehend als Reagens zur Silberbestimmung verwendete *p-Diäthylaminobenzylidenrhodanin* ist ein Ampholyt, dessen 2 Dissoziationskonstanten in 20%igem Äthylalkohol bei der Ionenstärke 0,05 nach E. B. Sandell und J. J. Neumayer[1] betragen: $aH^+[HR]/[HR \cdot H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$; $aH^+[R^-]/[HR] = 7 \cdot 10^{-7}$. Die zugehörigen Dissoziationsgleichungen sind: $HR \cdot H^+ \rightleftharpoons HR + H^+$; $HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$.
sehr schwach gelblich, fast farblos. rosa gelb.

E. B. Sandell und J. J. Neumayer[2] bestimmten das Löslichkeitsprodukt des Silbersalzes bei 20° C in 20%igem Äthylalkohol bei der Ionenstärke 0,05 zu $[Ag^+][R^-] = 8 \cdot 10^{-19}$. A. Kurtenacker.

Beryllium. *Die Bestimmung von Beryllium als Pyrophosphat* nach verschiedenen Modifikationen unterzog R. Airoldi[3] einer kritischen Untersuchung und stellte einige Unstimmigkeiten richtig. Vergleiche der Verfahren ergaben, daß die von V. Čupr[4] bzw. von R. Gadeau[5] empfohlenen die geeignetsten sind. Die letztere Methode schreibt Fällung mit Diammoniumphosphat vor, wobei der Niederschlag bei $p_H \sim 5{,}5$ zu gewinnen ist. Vor dem Filtrieren wird der nach beiden Methoden erhaltene Niederschlag 12 Std. stehen gelassen. Beide Arbeitsweisen führen zu guten Ergebnissen, auch wenn in Gegenwart eines Überschusses an Sulfat-Ionen gearbeitet wird. Bei Anwesenheit eines großen Na^+- oder K^+-Überschusses ist doppelte Fällung erforderlich. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Beryllium im Beryll neben Eisen und Aluminium schlagen O. Quadrat und Z. Švejda[6] nach einer Kritik der bekannten Methoden ein eigenes Verfahren vor, das darauf beruht, daß Aluminium mit Tartrat-Ion einen in der Siedehitze gegen Alkalicarbonat beständigen löslichen Komplex bildet,

[1] J. Amer. Chem. Soc. **73**, 654 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 445 (1951).
[3] Ann. di Chimica **41**, 478 (1951). Ist. di Merceologia dell' Univ., Torino.
[4] Diese Z. **76**, 173 (1929).
[5] Rev. Métall. **32**, 398 (1935), vgl. diese Z., **108**, 354 (1937).
[6] Coll. českoslov. chem. Commun. **15**, 881 (1952). Techn. Hochschule Prag.

während Beryllium als basisches Carbonat ausfällt und abfiltriert werden kann. Die Werte sind bis zu einem Gewichtsverhältnis von Beryllium zu Aluminium von 1: höchstens 2 genügend genau. Da der Aluminiumgehalt des Berylls unter diesem Verhältnis liegt, kann man das Verfahren zu seiner Analyse anwenden. Der kleine Eisengehalt des Berylls (höchstens 3% der Berylliummenge) stört nicht; größere Mengen Eisen müssen durch Fällung mit Kalilauge abgetrennt werden, der Tartratüberschuß soll das 10- bis höchstens 20fache der Oxyde betragen. — *Beryll-Analyse.* Das feingepulverte Muster erhitzt man in Mischung mit Soda im Verhältnis 1:2 während 2 Std. auf 850° C, läßt auf die erkaltete Schmelze Salzsäure einwirken, filtriert nach wiederholtem Eindampfen von der Kieselsäure ab und ergänzt das Filtrat auf 500 ml. Zu 100—200 ml der Lösung, die 0,1—0,15 g Beryllium + Aluminium enthalten soll, fügt man das 15fache ihres Gewichts, nämlich 1,5—2,25 g Weinsäure in Form 10%iger Lösung. Mit Kalilauge neutralisiert man auf p_H 7—8, setzt ebensoviel Kaliumcarbonat zu als man vorher Weinsäure angewendet hat und läßt 10—15 min lang sieden. Beryllium fällt als basisches Carbonat aus; man dekantiert, wäscht auf dem Filter mit kochendem Wasser, löst mit Salzsäure, fällt mit Ammoniaklösung und behandelt wie üblich zu Ende.

H. Zellner.

Magnesium. *Die colorimetrische Bestimmung* nach Lavollay[1] wird von R. Bittel[2] auf Grund einer eingehenden Untersuchung als Halbmikro- und als Mikroverfahren empfohlen. Das Verfahren beruht auf der *Abscheidung des Magnesiums als Oxinat* und Überführen des Oxinrestes in das intensiv gefärbte Eisen(III)-salz, das colorimetrisch bestimmt wird. Um das Eisensalz in Lösung zu halten, ist Zugabe von Äthanol notwendig. Seine Menge kann zwischen 20 und 60% schwanken, ohne die optische Dichte der Lösung zu beeinflussen. Änderungen des p_H-Wertes der Lösung im Bereich 3,9—5,5 haben ebenfalls keinen störenden Einfluß; zur Erzeugung des Farbmaximums genügt ein kleiner Eisenüberschuß. Die Oxinmenge kann in weiten Grenzen schwanken (praktisch zwischen 50 μg und 3000 μg). Das Beersche Gesetz ist erfüllt. *Arbeitsvorschrift für Lösungen, die 300 μg bis 3 mg Mg enthalten*: Man versetzt die Probe in einem Zentrifugierrohr mit einem Überschuß an 2,5%iger Oxinlösung in n Essigsäure (1 ml dieser Lösung fällt etwa 2 mg Mg), bringt mit Natronlauge auf p_H 9,5—12 (Blaufärbung von Thymolsulfophthalein), erwärmt im Wasserbad 15 min lang auf 80° C und zentrifugiert. Die Fällung ist nur vollständig, wenn mehr als 100 μg Mg in 10 ml vorhanden sind. Man saugt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filterröhrchen ab und suspendiert den Niederschlag dann in 10 ml eines Gemisches von 4 Teilen 96%igem Äthylalkohol und 1 Teil Chloroform, das außerdem 4 ml Ammoniaklösung im Liter enthält. Man erwärmt im Wasserbad bis zu sehr schwachem Sieden, kühlt ab, zentrifugiert, saugt die überstehende Flüssigkeit durch das Filterröhrchen ab und wiederholt dann die ganze Operation noch einmal. Man trocknet dann den Niederschlag, löst ihn in n Essigsäure und bringt mit n Essigsäure auf ein bestimmtes Volumen (50—200 ml). 20 ml dieser Lösung versetzt man mit n Natriumacetatlösung, 20 ml Äthanol und 1 ml Eisen(III)-Lösung. (Man erhitzt 80 ml einer Lösung, die 19,6 g Mohrsches Salz enthält, mit 10 ml Salpetersäure von 40° Bé zum Sieden und verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 100 ml. Diese Lösung wird vor Gebrauch auf das 20fache verdünnt und enthält dann 1,4 mg Fe je ml). Nach 15 min wird die grünliche Lösung mit Gelb- oder Rotfilter colorimetriert. Zur Aufstellung der Eichkurve kann reines Oxychinolin verwendet werden (1 mg Oxin entspricht 83,7 μg Mg). — Für die *Mikro-*

[1] Bull. Soc. Chim. Biol. **17**, 432 (1935).

[2] Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom. Sér. 2, 144 (1951). Lab. de Chim. agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers.

bestimmung des Magnesiums (50—300 μg) soll die Lösung mindestens 20 μg Mg/ml enthalten. Zur Fällung dient 1%ige Oxinlösung in n Essigsäure (0,1 ml fällt 50 μg Mg quantitativ). Nach dem Einstellen des p_H-Wertes soll die Mg-Konzentration höher sein als 10 μg/ml. Von der ammoniakalischen Alkohol-Chloroform-Waschflüssigkeit wird 1 ml je 100 μg Mg verwendet. Die Lösung des Oxinatniederschlages wird auf ein Volumen von 10—25 ml gebracht, davon werden zur Überführung ins Eisenoxinat 4—10 ml entnommen.

Anwesendes Calcium wird vor der Magnesiumbestimmung als Oxalat entfernt. Fe, Al, Cu, Zn und Mn werden mit Oxin aus essigsaurer Lösung entfernt. Nach Zugabe eines Überschusses der essigsauren Oxinlösung bringt man mit Lauge auf p_H 3 (Congorotpapier) und setzt dann das gleiche Volum Essigsäure-Acetatpuffer von p_H 5,6 zu (20 ml n Essigsäure, 180 ml n Natriumacetatlösung). Entsteht ein starker Niederschlag, so wird er zentrifugiert und mit 20fach verdünnter Pufferlösung gewaschen; bildet sich nur eine Trübung, so schüttelt man mit mehreren Portionen Chloroform aus. Aus der wäßrigen Phase, die das gesamte Magnesium enthält, entfernt man das gelöste Chloroform durch Erhitzen auf dem Sandbad und bestimmt dann das Magnesium. W. Dewald.

Zur absorptiometrischen Bestimmung von Magnesium, besonders in Aluminiumlegierungen schlägt A. Bacon[1] die Verwendung von *Solochrom Cyanin R. S.* (S. C.) an Stelle von *Titan Gelb* (*T.* G.) vor. Bei Verwendung von T.G. stört Al schon in Spuren und läßt sich auch durch Citratzusatz nicht maskieren. Trennt man jedoch das Mg durch NaOH vom Al, so läßt sich bei geringen Mg-Gehalten eine direkte Bestimmung mit S.C. ausführen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von je 0,005 g/l Mg und Al bleibt die Absorption zunächst konstant, ist auch gegenüber einer reinen Mg-Lösung spektral nicht verschoben; nach etwa 10 min fällt das Al langsam aus. Vergrößerung der Mg-Konzentration senkt aber die zulässige Al-Menge, welche z. B. für 0,01 g/l Mg schon weit unter 0,002 g/l Al liegt. Da bei der Fällung von Mg mit NaOH die mitgefällte Al-Menge über einen weiten Bereich ziemlich konstant 0,57 des Mg-Gewichtes ausmacht, stört Al bei kleinem Mg-Gehalt nicht, bei größerem muß man aber an die NaOH-Fällung eine Trennung vom Al mit NH_4OH anschließen. T.G. absorbiert stark bei 4250—5000 Å[2], S.C. bei 4150 bis 5100 Å[3]. Bei beiden Reagenzien bewirkt ein Mg-Zusatz Ausdehnung der starken Absorption bis herauf zu 6000 Å, jedoch bei S.C. wesentlich stärker als bei T.G. Die Absorption von T.G. nimmt bei größeren p_H-Werten, beginnend mit p_H 12, rapide zu, bei Anwesenheit von Mg schon ab p_H 11. Die Differenz der beiden Werte nimmt linear mit dem p_H-Wert zu, größere p_H-Werte als 13 sind aber nicht verwendbar. Bei S.C. beginnt die rapide Zunahme der Absorption bei p_H 11, bei Anwesenheit von Mg schon bei p_H 9, um jedoch im letzteren Fall jenseits von p_H 11 (Optimum) wieder abzunehmen. Die Stärke der Absorption hängt bei T.G. wenig, bei S.C. stark von der Temperatur ab, weswegen bei S.C. Eichmessung und Bestimmung bei gleicher Temperatur erfolgen müssen (1° C Differenz = 1% Fehler). Die Differenz der Absorption von S.C. und dem S.C.-Mg-Komplex nimmt sowohl mit der Konzentration der Lösung an Na_2SO_4 wie an $(NH_4)_2SO_4$ stark ab. Diesen Übelstand kann man bei S.C. durch Vergrößerung der Reagenskonzentration kompensieren (nicht jedoch beim T.G.). Bei p_H kleiner als 10 zersetzt sich S.C. langsam. Bei Verwendung von S.C. stört Zn unterhalb 0,1 g/l nicht, Ni und Cu nur wenig, Spuren von Citrat oder Tartrat verhindern die Farbentwicklung des Mg-

[1] Metallurgia, (Manchr.) 44, 207 (1951). Royal Aircraft Establishment, Farnborough.

[2] Lösung 0,005 n an Na_2SO_4 und 0,075 n an NaOH.

[3] Lösung 0,01 n an Na_2SO_4 und 0,001 n an NaOH.

Komplexes. *Arbeitsvorschrift*: 1. Man löst 0,5 g S.C. in 600 ml H_2O, dem 10 ml n NaOH-Lösung zugesetzt sind und verdünnt auf 1000 ml. — 2. Man löst 0,25 g der Probe (Mg-Gehalt 0—1%) in 20 ml einer 25%igen Natronlauge, verdünnt auf 100—150 ml, kocht und filtriert. Man wäscht mit 0,01 n NaOH-Lösung nach, löst vom Filter mit 50 ml n Schwefelsäure, wäscht mit H_2O nach und bringt das Filtrat auf 100 ml. 10 ml dieser Lösung werden mit 40 ml Wasser, 25 ml Ammoniak-Lösung (D 0,880) sowie 20 ml der o. a. 0,05%igen Solochrom Cyanin R.S.-Lösung versetzt und zu 100 ml aufgefüllt. 15 min nach Entwicklung der Farbe mißt man die Absorption unter Verwendung von weißem Licht und gelb-grünen Filtern. Mit Hilfe von Lösungen bekannten Mg- und Al-Gehaltes nimmt man eine Eichkurve auf. Die Absorption der Lösung wird mit der einer Blindprobe verglichen und man erhält den Mg-Gehalt nach Vergleich der Differenz beider Werte mit der Eichkurve. P. Schmidt.

Die Bestimmung von Barium und von Sulfat durch Trübungsmessung des entstandenen Bariumsulfats wurde von J. de la Rubia-Pacheco und F. Blasco López-Rubio[1] untersucht. Die Messung erfolgte mit einem Photometer ETCO Modell 308 B. — Zur *Bariumbestimmung* verdünnt man 1 ml Probelösung mit 0,35—3,5 mg Ba auf 4—5 ml und gibt 0,2 g $(NH_4)_2SO_4$ oder 0,2 g $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ zu. Man rührt rasch um und kann gleich messen. Die Suspension ist 10 min stabil und die Werte sind 2—3 Std reproduzierbar. Mit K_2SO_4 oder H_2SO_4 als Fällungsmittel ergeben sich schlechte Werte. — Zur *Sulfatbestimmung* verdünnt man 1—5 ml der 0,25—25 mg SO_4 enthaltenden neutralen Lösung auf 5 ml, fällt mit 0,2 g Bariumacetat und verfährt weiter wie oben. Fällung mit Bariumsalz-*Lösung* liefert schlechte Werte. E. Baertich.

Zink. *Die Verwendung von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) als Indicator* bei der titrimetrischen Zinkbestimmung mit Cyanoferrat(II)-Lösung wird von J. P. Mehlig und A. P. Gutil[2] vorgeschlagen. Störende Metalle werden nach bekannten Verfahren vor der Zinktitration entfernt.

Reagenzien: *Kaliumbiphthalat-Lösung*: Wäßrige Lösung enthaltend 100 g je 1000 ml. — *Dithizon-Lösung*: 7 mg in 100 ml CCl_4. Die Konzentration muß so eingestellt sein, daß 1 Tropfen Zinklösung in 50 ml Phthalatpufferlösung (p_H 4) die grüne Farbe in weniger als 30 sec in rosa umschlagen läßt. — *Kaliumferrocyanidlösung*: Eine wäßrige Lösung, enthaltend 1,7 g Trihydrat je 1000 ml, wird mit Dithizonlösung extrahiert. Die Extraktion wird solange wiederholt, bis eine frische Portion Dithizon die ursprünglich grüne Farbe mindestens 10 min hält. Standardisierung erfolgt gegen eine Erzprobe, deren Gehalt an Zink durch Fällung als Zinkammonphosphat festgelegt ist. — *Zinkbestimmung in einem Erz*: Die Lösung von 0,5 g des Erzes in Salpeter-Salzsäure wird nach Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz und Wiederaufnehmen mit Wasser mit 6 n Natriumhydroxydlösung nahezu neutralisiert. Die Entfernung des Eisens und Aluminiums geschieht hierauf durch doppelte Fällung mit Ammoniak. Das Filtrat wird in einem 1000 ml-Meßkolben mit 6 n Salzsäure versetzt, bis sich der Zinkhydroxydniederschlag gerade wieder löst. Nach Pufferung der Lösung mit 30 ml Kaliumbiphthalatlösung (p_H etwa 4,0) wird zur Marke aufgefüllt. In einem Erlenmeyerkolben versetzt man 20 ml Kaliumferrocyanidlösung mit einem Tropfen Dithizonlösung und titriert langsam bei konstantem Schütteln mit der Zinklösung, bis sich der Dithizontropfen rosa färbt. Diese Titration gestattet die Abschätzung der Menge Zink-

[1] Inform. quim. Anal. 5, 1 (1951). Quimicos del I. N. de Colonización, Madrid.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1876 (1951). Oregon State College, Corvallis, Ore.

lösung, die zur Reaktion mit dem Ferrocyanid benötigt wird. In nachfolgenden Titrationen wird mit der Zugabe des Indicators bis kurz vor Erreichen des Endpunktes gewartet, die Titration dann tropfenweise fortgesetzt und zwar mit einem 15 Sekunden-Intervall zur Entwicklung der rosa Farbe. Sollte die Lösung während der Titration trüb werden, so beobachtet man den Indicator durch den Boden des Kolbens, wobei zu bemerken ist, daß der Indicator empfindlicher ist, wenn der Tropfen durch festes Schütteln in mehrere Teile aufgebrochen wird. Die durchschnittliche Differenz zwischen der titrimetrischen und gravimetrischen Methode beträgt 0,02%, der prozentuale Fehler —0,06% bis +0,2% mit einem Durchschnitt von +0,04%, die Übereinstimmung zwischen zwei Parallelbestimmungen ungefähr ±0,05%. H. Schmidt.

Zur Titration sehr verdünnter Zinklösungen mit Cyanoferrat(II)-Lösung ist nach R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen[1] *3,3'-Dimethylnaphthidin (4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-dinaphthyl)* als Indicator 10mal so empfindlich als das früher[2] empfohlene Naphthidin. Die Indicatorfarbe verblaßt erst nach Tagen.

Titration von 0,05 m Zinklösungen. Man macht die zu untersuchende Lösung n schwefelsauer, gibt für 50 ml Lösung 1 g $(NH_4)_2SO_4$ zu, hierauf 4 Tropfen 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 2 Tropfen der 1%igen Lösung des Indicators in Eisessig und schließlich rasch und unter starkem Rühren einen 10—20%igen Überschuß an $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. Nach 1 min hat die Lösung graugrüne Farbe angenommen und der Überschuß an Cyanoferrat(II) wird mit Standard-Zinklösung (0,05 n) bis zum Farbumschlag nach Purpurrot zurücktitriert. — Bei der *Titration von 0.005 m (0.001 m) Zinklösungen* verwendet man bei unveränderter Arbeitsweise folgende Konzentrationen bzw. Zusätze der einzelnen Reagenzien: 0,2 n (0,1 n) Schwefelsäure, 0,04 g (0,02 g) $(NH_4)_2SO_4$, 0,2%ige (0,1%ige) $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 0,005 m (0,001 m) Zinklösung. Der Farbumschlag des Indicators ist auch in den sehr verdünnten Lösungen auf 1 Tropfen scharf und es ist keine Indicatorkorrektur notwendig. H. Zellner.

Die Bestimmung von Zink neben Blei kann nach P. N. Kovalenko und V. L. Dmitrieva[3] durchgeführt werden, indem man Blei aus citrathaltiger Lösung in Gegenwart von Hydrazinsalz an einer Aluminiumkathode elektrolytisch abscheidet und Zink hierauf in der von Blei befreiten Lösung polarographisch bestimmt. Als optimale Bedingungen für die elektrolytische Fällung von Blei auf der Aluminiumkathode werden angegeben: p_H 5—6, Temperatur nicht höher als 80°C, Konzentration von Kaliumcitrat 0,13—0,165 Mol/Liter. Hierbei beträgt die Zersetzungsspannung von Bleinitrat — 1,5 bis — 1,8 V und das Abscheidungspotential etwa — 0,60 V. Die Potentialdifferenz bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei beträgt 2,0 V, sie kann jedoch auf 2,3 V erhöht werden. In Abwesenheit von Hydrazinsalz werden an der Kathode 88% und an der Anode 11,7% Blei gefällt. Bei Zugabe von 0,5 g Hydrazinchlorhydrat je 100 ml Lösung wird Blei zu 99,8% an der Kathode abgeschieden, die Spannung kann dabei auf 1,4—1,6 V erniedrigt werden. Die Fällungsdauer beträgt 2 Std. Eine Bildung von Bleidioxyd auf der Anode findet hier nicht statt. Nach Fällung des Bleis wird die Lösung mit 5- bis 10%igem Ammoniak versetzt und Zink polarographisch bestimmt.

---

[1] J. Chem. Soc. (London) **1951**, 1520. Universität Birmingham 15; vgl. auch diese Z. **136**, 379 (1952).

[2] Belcher, R., und A. J. Nutten: J. Chem. Soc. (London) **1951**, 547; vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 548 (1950) [Russisch].

Die Trennung des Zinks von Eisen durch Elektrolyse wird von P. P. Cyb und M. T. Kozlovskij[1] mit einer Quecksilberelektrode und nachfolgender elektrolytischer Zersetzung des entstandenen Amalgams durchgeführt. Bis zu zehnfachem Eisengehalt enthält das abgeschiedene Zink keine Eisenbeimengungen, bei höherem Eisengehalt muß eine Umfällung erfolgen. Man verwendet als Elektroden 20 ml Quecksilber mit 32 cm^2 Oberfläche und ein Platinnetz mit etwa 13 cm^2 Arbeitsfläche. In allen Fällen wird die Lösung mit 468 U/min gerührt. Man bringt in das Elektrolysegefäß 50 ml der Zink-Eisensulfatlösung, die freie Schwefelsäure in normaler Konzentration enthält und elektrolysiert bis zur völligen Abscheidung von Zink und Eisen auf der Hg-Kathode. Der Strom wird danach umgeschaltet, so daß das Amalgam Anode und elektrolytisch zersetzt wird. Das Anodenpotential verschiebt sich hierbei nur unbedeutend in Richtung elektronegativer Werte. Die Tüpfelreaktion mit Kaliumferricyanid auf Eisen bleibt negativ, bis das Zink vollständig in Lösung gegangen ist. Danach steigt das Potential an und die Tüpfelreaktion wird positiv. Man unterbricht in diesem Augenblick die Elektrolyse und führt die quantitative Bestimmung von Zink durch. Bei einem Gehalt von 0,4000 g Zink und 0,0064, 0,0451 bzw. 0,3991 g Eisen im Amalgam findet eine vollständige Trennung von Zink und Eisen statt. Bei 0,0400 g Zink und 0,3991 g Eisen im Amalgam steigt das Anodenpotential zu Beginn der Zersetzung an, wobei auch Eisen in Elektrolytlösung übergeht. Der Zinkverlust beträgt 1,3—1,8 mg. Bei 20 mg Zink und 2,0020 und 8,0070 g Eisen betragen die Zinkverluste bis 5,2 mg. In diesem Fall muß die Elektrolytlösung erneut elektrolysiert werden um eine vollständige Trennung von Zink und Eisen zu erreichen. Bei Temperaturen unter 18—23° C findet ein Anstieg des Anodenpotentials bei der Zersetzung des Amalgams auch bei geringen Eisenmengen schon vor der vollständigen Abtrennung von Zink statt.

A. Trofimow.

Cadmium, Calcium und Indium können nach R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen[2] ebenso wie Zink[3] mit Cyanoferrat(II) unter Verwendung von 3,3′-Dimethylnaphthidin als Indicator titriert werden. Naphthidin, o-Dianisidin und NN′-Diphenylbenzidin sind als Indicatoren zu den gleichen Titrationen weniger geeignet oder sogar ganz ungeeignet. Indicatorlösung: 1 g 3,3′-Dimethylnaphthidin löst man unter Erwärmen in 100 ml Eisessig. Die Verfasser titrieren mit 0,05 m oder 0,01 m Cyanoferrat(II)-Lösung, die je Liter einen Zusatz von 0,2 g Natriumcarbonat erhält. Man stellt gegen eine bekannte Zinklösung bei Verwendung des gleichen Indicators[2]. Das Volumen der Probelösung ist zu Beginn der Titrationen stets 40 ml. *Cadmium.* Man versetzt die neutrale Cadmiumsulfatlösung mit 10 ml 10%iger Ammoniumsulfatlösung, verdünnt auf 40 ml, fügt 2 Tropfen 1%iger Cyanoferrat(III)-Lösung und 2 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert bis zum Farbumschlag von Rotviolett nach Weiß. Ammoniumsalze, am besten Ammoniumsulfat, in einer Mindestmenge von 0,5 g müssen stets vorhanden sein. Freie Säure (in einer Konzentration von 0,05 m H_2SO_4 aufwärts) wirkt erniedrigend, Ammoniumchlorid über 0,2 g erhöhend auf die Resultate. Barium und Strontium stören nicht in Gegenwart von Sulfat. Der Niederschlag entspricht bei Cadmiummengen von 1,12—112,41 mg etwa der Zusammensetzung $Cd_5K_6[Fe(CN)_6]_4$. — *Calcium.* Man titriert die neutrale Calciumchlorid-Lösung in Gegenwart von 85 bis 90% Alkohol (seine Endkonzentration soll 80—85% betragen) bis zum Farbumschlag von Rosa nach Blaßgelb. Freie Salzsäure ist bis zur Konzentration 0,05 n

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 147 (1950) [Russisch].

[2] J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 3444. Univ. Edgbaston, Birmingham, 15.

[3] Belcher, R., A. J. Nutten and W. J. Stephen: J. Chem. Soc. (Lond.) **1951**, 1520; vgl. diese Z. **137**, 276 (1952).

zulässig. Der Farbumschlag ist nicht so scharf wie bei der Cadmiumbestimmung, weswegen besonders gegen das Ende langsam titriert werden muß. Man muß mehr Cyanoferrat(III) zusetzen als bei der Cadmiumbestimmung. Strontium und Magnesium stören. Beleganalysen wurden mit 1 ml 0,01 m bis 5 ml 0,05 m $CaCl_2$-Lösnug ausgeführt. Die Niederschlagszusammensetzung entspricht der Formel $CaK_2[Fe(CN)_6]$. *Barium* läßt sich wie Calcium titrieren. — *Indium.* Die Indium-Titration kann man in saurer, Ammoniumsulfat oder Äthylalkohol enthaltender Lösung ausführen, wobei sich ein Molverhältnis $In : Fe(CN)_6 = 5 : 4{,}2$ ergibt. Bei der Titration in neutraler Lösung ist dieses Verhältnis genau 5 : 4, was der Niederschlagszusammensetzung $In_5K[Fe(CN)_6]_4$ entspricht. Man muß übrigens mit überschüssiger Cyanoferrat(II)-Lösung arbeiten und mit Indium(III)-chlorid-Lösung zurücktitrieren. Beleganalysen wurden mit 1 ml 0,01 m bis 20 ml 0,05 m Indium(III)chlorid-Lösung ausgeführt. R. Lang.

Für die Mikrobestimmung von Kohlendioxyd, welches beim Ansäuern oder Oxydieren frei wird, entwickelten D. Seligson und Harriet Seligson[1] ein Verfahren, das eine Vereinfachung der Diffusionsmethode von Conway[2] darstellt. Das Verfahren kann zur Bestimmung von freiem Kohlendioxyd (z. B. im Blut), zur CO_2-Bestimmung in Carbonaten oder in einigen leicht oxydierbaren organischen Verbindungen dienen. 0,25—4 Mikromole (3—24 μg) CO_2 werden auf etwa $\pm$ 1,2% genau erfaßt. Ein Analytiker kann 50 oder mehr Analysen in 1 Tage ausführen. — Man bringt 6 Tropfen 6 n Milchsäure in das Reaktionsgefäß (Abb. 1) und etwa 0,1 ml

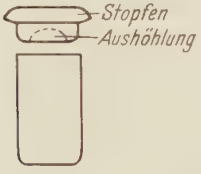


Abb. 1.

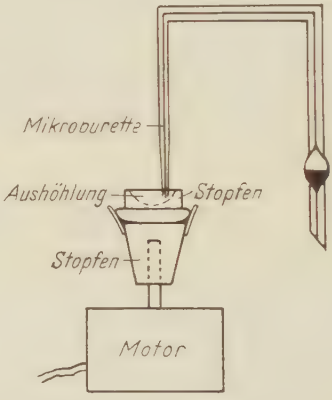


Abb. 2.

0,05 n $Ba(OH)_2$-Lösung, die 0,02% Thymolblau enthält, in die Aushöhlung des zugehörigen weißen Gummistopfens, verschließt (die Flüssigkeit fließt beim Umkehren des Stopfens nicht aus) und wägt auf 0,1 mg genau. Nach Einbringen der Probe, wobei rasch geöffnet und wieder geschlossen wird, wägt man wieder und bestimmt so die Einwaage. Blut läßt man, um eine Änderung des CO_2-Gehaltes zu vermeiden, direkt aus der Spritze eintropfen, mit der es aus der Vene entnommen wurde. Proben mit Standardcarbonatlösung werden gleichzeitig angesetzt. Die Gefäße werden nun vorsichtig 40 min lang gerüttelt, nach dieser Zeit ist die Diffusion vollständig. Man nimmt nun den Stopfen ab, bringt ihn auf die Titrationsvorrichtung (Abb. 2) und titriert den $Ba(OH)_2$-Überschuß mit 0,05 n Salzsäure bis zu der gelbgrauen Umschlagsfarbe. Dabei macht der Motor 200 Umdrehungen je Minute, und die Spitze der Mikrobürette, die in die Flüssigkeit taucht, dient als

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1877 (1951). Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.

[2] Conway, E. J.: „Micro-Diffusions Analysis and Volumetric Error", 2. Aufl. London: Crosby, Lockwood & Son 1947.

Rührer. Durch Titration der zu gleicher Zeit angesetzten Blindversuche wird der Titer der $Ba(OH)_2$-Lösung festgestellt. — Zur Bestimmung von CO_2, das bei Oxydation mit Cer(IV)-sulfat frei wird, bringt man 2 Tropfen 12 n Schwefelsäure und die zu untersuchende Probelösung in das Reaktionsgefäß und entfernt die in der Lösung vorhandene freie Kohlensäure, indem man nach Einstellen in einen Vakuumexsiccator wiederholt evakuiert und CO_2-freie Luft einströmen läßt. Anschließend fügt man 1 Tropfen Cer(IV)-sulfatlösung [0,5 n Cer(IV)-sulfat in 3 n Schwefelsäure, 0,005 molar an Osmiumsäure] zu, verschließt mit dem mit $Ba(OH)_2$-Lösung beschickten Gummistopfen, läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen, bewegt dann weitere 30 min vorsichtig und führt die Bestimmung auf die bereits beschriebene Weise zu Ende. Das Verfahren ergab für Oxalat, Alloxanat und Oxomalonat genaue Resultate. H. Schmidt.

Eine Methode zur Bestimmung von Millimikrogramm-Mengen Cyanid wurde von G. E. Boxer und J. C. Rickards[1] entwickelt. Das Verfahren dient in erster Linie zur *spezifischen Bestimmung von Vitamin* B_{12} (vgl. S. 313), denn dieses Vitamin unterscheidet sich von allen anderen Vitaminen durch seinen Cyangehalt. Da Vitamin B_{12} in biologischen Materialien nur in μg-Mengen vorkommt und der CN-Gehalt nur 2% des Molgewichtes beträgt, muß das Cyanidbestimmungsverfahren sehr empfindlich sein. Durch Verbesserung und sorgfältige Durcharbeitung einer von J. Epstein[2] angegebenen Cyanbestimmungsmethode gelang es Boxer und Rickards, das Verfahren so zu verfeinern, daß noch 5 mμg (5.10^{-9} g) CN in 500 ml Lösung sicher erfaßt werden können. Dies entspricht 1 Teil Cyanid in 10^{11} Teilen Lösung. Der Cyanidbestimmung liegt folgende Reaktionsfolge zugrunde: Cyanid-Ion wird durch Chloramin T in Chlorcyan übergeführt, das mit Pyridin Cyanopyridiniumchlorid liefert, welches seinerseits unter hydrolytischer Öffnung des Ringes in Glutaconaldehyd übergeht. Dieser wird mit 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon zu einem blauen Farbstoff kondensiert, der durch eine in dem Reagens vorhandene Spur Bis-pyrazolon stabilisiert wird. Jede einzelne Teilreaktion ist genau definiert. Rhodanid verhält sich bei dem Bestimmungsverfahren wie Cyanid, da es mit Chloramin T ebenfalls, wenn auch langsam, Chlorcyan liefert. Man muß also zunächst das Cyanid von Rhodanid trennen. Das Bestimmungsverfahren setzt sich insgesamt aus folgenden Teilen zusammen: a) Trennung des Cyanids von Rhodanid, b) Verflüchtigung von mμg-Mengen Cyanid aus einem großen Flüssigkeitsvolumen in ein kleines Volumen Alkali, c) Trennung des Cyanwasserstoffs von flüchtigen Stoffen, welche die Farbreaktion verhindern, d) colorimetrische Bestimmung des Cyanids. — *Trennung des Cyanids von Rhodanid.* Man stellt die Lösung auf p_H 5 oder weniger ein und leitet sorgfältig [mit schwefelsaurer 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, saurer Ag_2SO_4-Lösung und 0,1 n Natronlauge] gereinigten Stickstoff bei Raumtemperatur (20–25° C) durch. Cyanid verflüchtigt sich 10000mal rascher als Rhodanid und wird in 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung aufgefangen. Bei 25 ml Ausgangslösung und einem Stickstoffstrom von 1000 ml/min dauert die Austreibung von 25 μg CN^- etwa 30 min, bei 500 ml Ausgangslösung mehr als 240 min. In Gegenwart von oxydierenden Stoffen setzt man der Ausgangslösung etwas Hypophosphit zu. — *Störende flüchtige Stoffe* werden durch eine Reihe von Auffanggefäßen beseitigt, die zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Absorptionsrohr angeordnet sind. Als flüchtige Stoffe kommen in biologischem Material in Betracht reduzierende Substanzen wie Aldehyde, Alkohole oder H_2S, ferner flüchtige Säuren, darunter hauptsächlich Essigsäure. Die Auffanggefäße sind: a) ein leeres Rohr, b) ein Rohr mit 20 ml 0,5 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 0,1 n H_2SO_4, c) ein Rohr mit gesättigter Ag_2SO_4-

[1] Arch. of Biochem. **30**, 372 (1951). Merck & Co., Inc., Rahway, New-Jersey.
[2] Analyt. Chemistry **19**, 272 (1947).

Lösung in 20%iger Schwefelsäure mit einem Kristall von überschüssigem Ag_2SO_4. d) ein Rohr mit 20 ml 0,1 n H_2SO_4. Bei Verwendung dieser Auffanggefäße sind den angegebenen Austreibzeiten etwa 15 min zuzuzählen. *Colorimetrische Bestimmung.* Man kühlt das Absorptionsrohr, das 0,005—0,4 μg CN^- in 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung enthält, in Eis, setzt 0,2 ml Chloramin T-Reagens zu, läßt nach dem Mischen weitere 2 min im Eisbad stehen, versetzt dann mit 3 ml Pyrazolon-Pyridin-Reagens, mischt wieder und bringt zur Farbentwicklung auf eine zwischen 15 und 50° C liegende Temperatur. Wenn die Farbe voll entwickelt ist, bleibt sie wenigstens 2 Std beständig. Man mißt im Spektrophotometer bei 620 mμ. Das Beersche Gesetz gilt mit einer Standardabweichung von $\pm$ 1,5%. Eine Blindprobe ist stets durchzuführen. Die optische Dichte des Leerwertes soll aber innerhalb der Fehlergrenzen gleich der von destilliertem Wasser sein. — *Chloramin T-Reagens.* Man gibt zu 1 Teil 0,25%iger Chloramin T-Lösung 3 Teile 1,0 m NaH_2PO_4-Lösung. Es entsteht eine kolloide Suspension von Chloramin T, die 15—30 min beständig ist und innerhalb dieser Zeit verbraucht werden muß. — *Pyrazolon-Pyridin-Reagens.* Man mischt 5 Teile einer gesättigten Lösung von 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (in brauner Flasche haltbar) mit 1 Teil einer gesättigten Lösung von Bis(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in Pyridin (im Eisschrank 2 Tage haltbar). Das fertige Reagens hält 60—90 min. — Die Autoren überprüften das beschriebene Verfahren sehr sorgfältig in allen Einzelheiten. Die oben angegebenen Versuchsbedingungen sind optimale Bedingungen.

Das Verfahren der Cyanidbestimmung nach G. E. Boxer und J. C. Rickards[1] wurde von F. Wokes und S. G. Willimott[2] eingehend überprüft. Die Extinktionskurve des blauen Farbstoffs besitzt ein Maximum zwischen 628 und 630 mμ; das Maximum fällt nach beiden Seiten steil ab. Die von Boxer und Rickards angegebenen Versuchsbedingungen erwiesen sich im allgemeinen als optimal, es wird nur empfohlen, das Chloramin T-Phosphat-Reagens wegen der längeren Haltbarkeit bei 0° C aufzubewahren und zur Farbentwicklung keine höhere Temperatur als 37° C anzuwenden, weil die Farbe sonst rasch ausbleicht. Die Eichkurve ist eine Gerade. Man kann 0,25 μg Cyanid-Ion mit einem wahrscheinlichen Fehler von 2—3% bestimmen. Bei Anwendung des Verfahrens auf die Cyanbestimmung in *Pflanzenmaterial* (meist *Samen*) können noch 0,01 μg CN je Gramm Pflanzenmaterial, also 0,01 Teile je Million, erfaßt werden. Leitet man durch die wäßrige, mit Weinsäure angesäuerte Verteilung des gepulverten Pflanzenmaterials Stickstoff, so verflüchtigt sich nur ein Bruchteil des insgesamt vorhandenen Cyans[3]. Um das gesamte Cyan zu erfassen, ist Wasserdampf-Destillation der auf p_H 3—4 gebrachten Lösung notwendig. Man fängt das Destillat (mindestens 150 ml) in 20 ml 2,5%iger Alkalilauge auf. Zur Cyanidbestimmung im Destillat ist die sonst übliche Titration mit $AgNO_3$-Lösung meist zu unempfindlich. Die Verfasser empfehlen deshalb die Anwendung der Pyridin-Pyrazolon-Methode. Wenn die Cyanidkonzentration im Destillat für eine genaue Bestimmung auch nach dieser Methode zu gering ist, soll das Destillat in den Durchlüftungsapparat gegeben werden. Nachdem man mit Weinsäure auf p_H 3 gebracht hat, treibt man das freigewordene HCN im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur in vorgelegte kleine Menge 0,1 n Natronlauge über. Auf diese Art kann die Cyanidkonzentration einige 100mal vergrößert werden.

A. Kurtenacker.

---

[1] Arch. of Biochem. **30**, 372 (1951); vgl. das vorhergehende Referat.

[2] J. of Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 905 (1951). Ovaltine Res. Lab., King's Langley, Herts.

[3] Vgl. G. E. Boxer and J. C. Rickards: Arch. of Biochem. **30**, 392 (1951).

Kieselsäure. Um die günstigsten Bedingungen für eine rasche Filtration kieselsäurehaltiger Lösungen festzustellen, führte G. F. Proskurjakova[1] Versuche mit Natriumsilicatlösungen aus, die mit steigenden Mengen Salpetersäure versetzt wurden. In 10 ml der Lösungen waren 24 mg SiO_2 enthalten. Bei p_H 4—8 werden praktisch keine beständigen kolloiden Lösungen gebildet. Die Kieselsäure fällt nach 5,5 Std teilweise aus, die Niederschlagsbildung wird durch leichtes Erwärmen beschleunigt. Bei $p_H < 4$ läuft die kolloide Lösung rasch durch Blaubandfilter und ist bei 80—100° C 5 Std beständig. In stark salpetersaurer Lösung (4 n HNO_3) erfolgt wieder teilweise Kieselsäureabscheidung und die Filtration geht sehr langsam. In allen Fällen, wo die Entstehung beständiger Kieselsäurelösungen erwünscht ist, z. B. bei der Bestimmung von freiem Kohlenstoff in Gußeisen, von Mangan nach der Wismutatmethode usw., ist es daher zweckmäßig, die Acidität in den Grenzen von 0,1—0,3 n zu halten. Die zum Auflösen verwendete Säure soll 2 n, jedenfalls nicht stärker als 3 n sein. Die Menge der Säure muß so berechnet werden, daß die Endacidität nicht unter 0,1 n liegt. A. Trofimow.

Die quantitative Kieselsäurebestimmung in den lothringischen Eisenerzen unterzieht J. Baron[2] einer kritischen und ausführlichen Untersuchung. Er empfiehlt das folgende Verfahren, als dessen Vorzug angesehen wird, daß HF und $HClO_4$ nicht zur Anwendung kommen. Nachteil ist die lange Analysendauer.

Man erhitzt die Einwaage von 2,5 g in zugedecktem Tiegel 20—30 min lang auf 550—600° C. Nach Abkühlung überträgt man den Inhalt in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Wasser, gibt 40 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt bis nahe an den Siedepunkt. Die ziemlich eingedickte Lösung bringt man dann für 10 bis 12 Std in einen auf 110° C erhitzten Ofen. Wenn Zeit zur Verfügung steht, ist es zweckmäßig, den nach dem Erhitzen abgekühlten Rückstand mit Wasser zu befeuchten und das Erhitzen zu wiederholen. Hernach nimmt man die Masse mit 30 ml Salzsäure auf, fügt nach 10 min 150 ml kochendes Wasser hinzu und erhitzt für einige Minuten auf 90° C. Nach 1 min Absitzens filtriert man und wäscht zuerst mit warmer, 1 : 10 verdünnter Salzsäure, dann mit kochendem Wasser. Den Filterinhalt trocknet und verascht man im Platintiegel und wägt eventuell die unreine Kieselsäure. Dann schmelzt man die Substanz 10 min lang mit der 6fachen Gewichtsmenge Na_2CO_3, überträgt den abgekühlten Schmelzkuchen in eine Porzellanschale, fügt 100 ml Wasser und 15 ml Salzsäure hinzu und bringt wieder nahe zum Sieden. Darauf wiederholt man das Erhitzen im Ofen bei 110° C 12 Std lang. Nach Aufnahme mit 25 ml Salzsäure und 150 ml kochendem Wasser läßt man 1—2 min absitzen, filtriert, wäscht mit 0,1 n Salzsäure und kochendem Wasser, trocknet, verascht und wägt endgültig. H. Zellner.

Eine Schnellmethode zur Zerlegung von Silicaten, die Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova[3] beschreiben, unterscheidet sich von den üblichen Verfahren im wesentlichen dadurch, daß man 0,25 g feinzerkleinertes Silicat mit 1 g pulverförmigem, wasserfreiem Na_2CO_3 im Platintiegel in einem Muffelofen bei 1000° C glüht, wobei der Aufschluß in 2—3 min beendet ist. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit heißem Wasser übergossen und nach 2—3 min mit 3 ml Salzsäure (1:2) in ein Becherglas übergeführt und wie üblich weiterbehandelt. A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 364 (1950) [Russisch].

[2] Chim. anal. **33**, 333 (1951). École Supérieure de la Métall. et de l'Ind. des Mines de Nancy.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 745 (1950) [russ.]; vgl. auch Ju. I. Usatenko und P. A. Bulachova, Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 1128 (1949).

Ein Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Blei und zu seiner Trennung von anderen Metallen gründet Silve Kallmann[1] auf die praktische Unlöslichkeit von *Bleichlorid* in einer 2%igen Lösung von Chlorwasserstoff in Butylalkohol. Von Wismutchlorid lösen sich dagegen mehr als 20 g in 100 g des Lösungsmittels. Auch die meisten anderen Metallchloride sind in der 2%igen HCl-Lösung in Butylalkohol löslich und können daher auf diese Art von Bleichlorid getrennt werden. Störend wirken Natrium, Kalium, Barium, Strontium und Silber, deren Chloride sich in Butylalkohol nicht lösen[2]. Zur Herstellung des Lösungsmittels sättigt man n-Butylalkohol bei Zimmertemperatur mit HCl-Gas und verdünnt die erhaltene 20%ige HCl-Lösung mit n-Butylalkohol auf das 10fache Volumen. — *Zur Trennung des Bleis von Wismut* vertreibt man die Salpetersäure aus der Lösung der Nitrate der beiden Metalle durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure, erhitzt den Rückstand 10—15 min auf 120—150° C, versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ml des Lösungsmittels, erhitzt und hält die Lösung unter zeitweiligem Rühren 5 min in der Nähe der Siedetemperatur. Nach dem Abkühlen unter 20° C filtriert man in einen Filtertiegel, wäscht 5—6mal mit kleinen Portionen des Lösungsmittels, trocknet eine halbe Std. bei 105—110° C, dann 10 min bei 250° C und wägt als $PbCl_2$. Das Filtrat wird nach Verdünnen mit Wasser auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Zu dem Rückstand gibt man 5 ml Salpetersäure und 5 ml Perchlorsäure, bringt fast vollständig zur Trockne, löst die erhaltenen Salze in 0,5 ml Salpetersäure, 20 ml heißem Wasser und ungefähr 3 g Ammoniumchlorid und fällt Wismutoxychlorid durch Zugabe von 600 ml heißem Wasser. Nach Absitzen des Niederschlages auf dem Wasserbade filtriert man durch einen Gooch-Tiegel, wäscht zunächst mit heißem Wasser, zum Schluß einmal mit Alkohol, trocknet 2 Std. bei 105° C, wägt und berechnet den Wismutgehalt mit Hilfe des empirischen Faktors 0,8000. — *In Zinn-Bleilegierungen* bestimmt man den Bleigehalt, indem man 1 g der Legierung mit 30 ml Salzsäure bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt und dann Perhydrol zur vollständigen Oxydation des Zinns und restlosen Auflösung der Legierung unter weiterem Erwärmen vorsichtig zutropfen läßt. Hierauf verdampft man zur Trockne, nimmt mit 20 ml konz. Salzsäure auf, verdampft wieder zur Trockne und wiederholt dies bei hohem Zinngehalt ein drittes Mal. Ein etwaiger Rest des Zinnchlorides wird durch Erhitzen des Rückstandes auf 150° C verflüchtigt. Hierauf versetzt man mit 50 ml Butylalkoholreagens und bestimmt Blei wie angegeben. — *Von Legierungen, die in Salzsäure und Wasserstoffperoxyd unlöslich sind* (Woodsches Metall, Hartblei u. dgl.) löst man 1 g in 15—20 ml Salpetersäure (1:3), verdampft zur Trockne, verflüchtigt Arsen, Antimon und Zinn durch 3maliges Eindampfen mit je 15 ml konz. Salzsäure und verfährt zur Bleibestimmung weiter wie oben. Im Filtrat von Bleichlorid kann Wismut als Oxychlorid und im Filtrat davon Cadmium mit Benzotriazol bestimmt werden. H. Schmidt.

Die Bestimmung kleiner Mengen Blei und Zink in salpetersaurem Medium ohne ihre vorherige Trennung führt N. G. Poležaev[3] durch. Er verwendet diese Methode zur *Untersuchung von Luft*. Man leitet durch 1 g Watte 300 Liter Luft. Die Watte wird dann mit 20—25 ml 0,45—0,5 n Salpetersäure bei Siedehitze behandelt, die Lösung getrennt und die Watte auf einem Trichter 2mal mit je 5 ml 0,45—0,5 n Salpetersäure gewaschen. Die Flüssigkeit wird bis zu einem bestimmten Volumen

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1291 (1951). Ledoux & Co., New York, N. Y.

[2] Vgl. dazu S. Kallmann, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 712 (1944); **18**, 678 (1946); Anal. Chemistry **20**, 449 (1948); **21**, 1145 (1949); vgl. diese Z. **129**, 77, 83 (1949); **134**, 235 (1951/52).

[3] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1952**, H. 2, 47 [Russisch].

verdünnt und dann ein passender Teil zur Analyse entnommen. *Die Bestimmung von Blei* erfolgt nephelometrisch mit Ammoniummolybdat. In einem Colorimetrierglächen werden 10 ml Lösung mit 0,5 ml 50%iger Natriumcitratlösung und 2 ml 20%iger Ammoniummolybdatlösung in 4,5—5 n NH_3-Lösung versetzt. Die Lösung muß *ammoniakalisch* sein. Man nephelometriert nach 20—30 min und vergleicht die Trübung mit derjenigen von Standardlösung. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,002 mg. In Gegenwart von 0,5 mg und mehr Eisen (Gelbfärbung) wird vor der Nephelometrierung zur Vergleichslösung 1 Tropfen 0,1%ige Methylorangelösung zugegeben. Zink in Mengen bis 1 mg stört die Bestimmung von Blei nicht. — *Die Bestimmung von Zink* erfolgt mit Kaliumferrocyanid. Man versetzt 5 ml Lösung mit 0,5 ml 50%iger Natriumcitratlösung, 4 ml 3 n Sodalösung und 3 ml 5%iger Kaliumferrocyanidlösung. Die sodaalkalische Lösung wird nach 20—30 min nephelometriert. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02 mg Zink. Bei Gegenwart von Eisen verfährt man wie bei der Bleibestimmung.

Ein Gerät zur Reduktion von Titan und Eisen mit Zinkamalgam bei ihrer maßanalytischen Bestimmung wird von M. I. Krivencov[1] beschrieben. Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einer 50 ml-Bürette 1 mit 2 Hähnen, dem Reduktionsgefäß 2 und dem Titrationsgefäß 3. In den Kolben 2 werden 100—150 g 3—5%iges Zinkamalgam und bis zur halben Kolbenhöhe die zu analysierende schwefelsaure Lösung mit einer freien Säurekonzentration von 4 n eingefüllt. Durch Öffnen der Hähne *B*, *G* und *D* wird die Apparatur mit CO_2 gefüllt, die Hähne werden danach geschlossen, der Hahn *W* wird geöffnet, um den Kolben 3 mit CO_2 zu füllen, und der Inhalt des Kolbens 2 wird 10 min mechanisch geschüttelt. Die reduzierte Lösung wird über den Hahn *D* in die Bürette gedrückt (die Hähne *A* und *G* sind geöffnet, die Hähne *B* und *W* geschlossen). Nach Füllen der Bürette werden die Hähne *A* und *G* geschlossen und der Hahn *W* zum Füllen des Kolbens 3 mit Gas geöffnet. Die Lösung wird nun in den Kolben 2 zurückgeleitet und 3—5 min geschüttelt. Vor dem Schütteln werden die Hähne *G* und *D* geschlossen und der Hahn *W* geöffnet. Die Lösung wird erneut aus dem Kolben 2 in die Bürette geleitet, 10 ml über den Nullpunkt. Man schließt die Hähne *A* und *G* und öffnet *B* und *W*. Die reduzierte Lösung wird durch den Hahn *E* auf Nullpunkt eingestellt und danach die zur Titration notwendige Lösungsmenge in den mit CO_2 gefüllten Kolben 3 eingeführt. Man titriert bei konstantem Gasstrom Titan mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von 1—2 Tropfen schwefelsaurer Indigolösung (1 g Indigo in 500 ml konz. Schwefelsäure). Zur Bestimmung von Eisen wird die gleiche Lösung mit 0,02—0,05 n Kaliumpermanganatlösung zu Ende titriert. A. Trofimow.

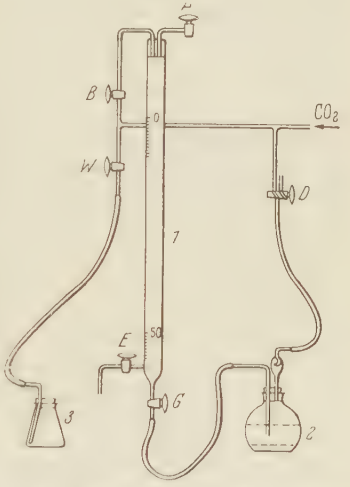


Abb. 1. Reduktions- und Titrationsgerät nach Krivencov.

Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Arsen mit photometrischer Endpunktbestimmung im Ultraviolett beschreiben C. E. Bricker und Ph. B.

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 384 (1951) [Russisch].

Sweetser[1]. Der Bestimmung liegt die Oxydation von Arsen(III) mit Cer(IV)-sulfat-Lösung in Anwesenheit von OsO_4-Lösung als Katalysator zugrunde. Der erste Cer(IV)-Überschuß wird an dem plötzlichen Anstieg der Extinktion der Lösung bei 320 mμ erkannt. Bei dieser Wellenlänge besitzt Cer(IV)-Ion ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum[2], während Cer(III), Arsen(III) und Arsen(V) in diesem Bereich praktisch gar nicht absorbieren. Die Extinktion von Cer(IV) ist schon in sehr verdünnter Lösung zu erkennen, so daß man die Arsenbestimmung selbst mit $4 \cdot 10^{-4}$ n Cer(IV)-Lösungen durchführen kann. Zur Titration dient die von R. F. Goddu und D. N. Hume[3] angegebene Apparatur mit geringen Abänderungen. Bei Anwendung der Wasserstoffentladungslampe als Lichtquelle kann die Titrationszelle auch für die Messung im Ultraviolett aus Borosilicatglas hergestellt sein. Die Flüssigkeit wird während der Titration durch einen CO_2-Strom gerührt, der durch ein Glasrohr mit sehr feiner Öffnung eingeleitet wird. Die $4 \cdot 10^{-4}$ n-Maßflüssigkeit wird durch Verdünnen der üblichen 0,1 n Cer(IV)-sulfat-Lösung mit Wasser unter Zusatz von so viel Schwefelsäure hergestellt, daß die Endlösung 1 n schwefelsauer ist. Verdünnungswasser und Schwefelsäure müssen vorher unter Zusatz von Cer(IV)-sulfat redestilliert werden, die verdünnte Maßflüssigkeit wird 7—8 Std. im Dampfbad erhitzt und dann vor Staub usw. geschützt aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen ist die Lösung 2 Monate lang haltbar. Der Titer wird mit Standard-Arsenitlösung gestellt, die täglich frisch aus 0,1 n-Arsenitlösung durch Verdünnen herzustellen ist. Zur Durchführung der Arsen(III)-Bestimmung verdünnt man die zu prüfende Lösung mit Wasser und Schwefelsäure auf 100 ml und 1—2 n Schwefelsäurekonzentration, versetzt mit 3—4 Tropfen 0,01 n-OsO_4-Lösung, schließt an das Spektrophometer an, stellt dieses auf die Absorption null ein und läßt Maßflüssigkeit zufließen. Man macht einige Ablesungen vor und 4—6 Ablesungen nach Erreichen des Äquivalenzpunktes und findet das Titrationsende in üblicher Weise als Schnittpunkt zweier Geraden. Die Ergebnisse sind trotz der großen Verdünnung der Lösung auf 0,1—0,2% genau. Das photometrische Verfahren dürfte auch in anderen Fällen mit Vorteil anzuwenden sein.

W. Gottwald.

Wismut. *Die gravimetrische Bestimmung von Wismut* und seine Trennung von Blei, Kupfer und Cadmium unter Anwendung von *Äthylendiamintetraessigsäure* (*Komplexon III*) beschreiben R. Přibil und J. Čuta[4]. Die Trennung von Blei beruht darauf, daß Wismut aus seiner koordinativen Bindung an Komplexon III durch Calcium-Ion verdrängt und dann mit Ammoniak fällbar wird, wogegen der festere Bleikomplex unzersetzt in Lösung bleibt. Die entsprechenden Kupfer- und Cadmiumkomplexe werden zwar auch durch Calcium-Ion zersetzt, doch bleiben die Schwermetalle als Ammoniakate gelöst. Das Wismuthydroxyd fällt frei von Blei, Kupfer und Cadmium aus, ist aber mit Calciumsalz verunreinigt, wenn dieses in größerem Überschuß angewendet wird. Zu seiner Reinigung ist es aus salpetersaurer Lösung mit Ammoniak umzufällen, wobei man zwecks guter Filtrierbarkeit etwas Hydroperoxyd zugibt. Die Reinigung entfällt, wenn nicht mehr Calciumnitrat verwendet wird, als dem Komplexon äquivalent ist. Chlor-Ion stört, da es die Bildung eines bleichloridhaltigen Wismutniederschlages verursacht. *Zur Wismutbestimmung* (*bis 35 mg Bi*) *neben mäßigen Mengen Blei* (etwa 100 mg Pb) versetzen die Verfasser die Probelösung mit 20 ml 0,1 m Ammonim-Komplexonat-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 409 (1952). Princeton Univ., Princeton, N. J.

[2] Vgl. A. J. Medalia und B. J. Byrne, Analyt. Chemistry **23**, 453 (1951); vgl. diese Z. **135**, 421 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1314 (1950); vgl. diese Z. **135**, 140 (1952).

[4] Chem. Listy **45**, 102 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

lösung und 20 ml 0,1 m Calciumnitratlösung, verdünnen, erhitzen zum Sieden, fügen Ammoniak bis zum bleibenden Geruch zu, lassen den Niederschlag sich absetzen, filtrieren, waschen mit heißem Wasser, trocknen und verglühen zu Bi_2O_3. Zur Bereitung von 0,1 m Ammonium-Komplexonatlösung löst man 29,21 g Äthylendiamintetraessigsäure in Ammoniak, neutralisiert dessen Überschuß mit Salpetersäure gegen Phenophthalein und verdünnt auf 1 l. Die Beleganalysen zeigen Fehler zwischen −1,3 und −3,1%. — *Zur Trennung des Wismuts von besonders großen Mengen Blei* (mehreren g) benutzen die Verfasser die Eigenschaft von Quecksilber(I)-chlorid, an seiner Oberfläche basisches Wismutsalz niederzuschlagen, wobei auch geringe Mengen Blei (etwa 6 mg) mitgerissen werden. Die auf 400 ml verdünnte Probelösung erhitzt man zum Sieden, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, fügt eine Suspension von 2,5 g reinem Quecksilber(I)-chlorid zu und rührt die siedende Lösung einige Zeit durch. Nach 2 bis 3 Std. wird abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, der Niederschlag mit heißer 15%iger Salpetersäure extrahiert und der Extrakt durch Filtration vom Quecksilbersalz getrennt. Zum Filtrat fügt man etwa 3 ml 0,1 m Ammonium-Komplexonatlösung und 3 ml 0,1 m Calciumnitratlösung und fällt wie früher mit Ammoniak. Die Verfasser bestimmen so bis 20 mg Wismut neben 10 g Blei und wenden das Verfahren zur *Analyse wismuthaltiger Bleilegierungen* an. Bei zinn- und antimonhaltigen Legierungen muß die in der salpetersauren Aufschlußlösung anfallende Zinn- und Antimonsäure einige Male mit heißer Ammonium-Komplexonatlösung ausgelaugt werden, wobei Antimonsäure nur teilweise gelöst wird. Im Endstadium des Verfahrens muß darum Wismut von Antimon durch Digestion mit Natriumsulfid getrennt werden. R. Lang.

Die chronometrische Methode der Bestimmung minimaler Wismutmengen nach M. T. Kozlovskij und S. P. Gušćina[1] basiert auf der Reduktion von Plumbit mit Stannit in Gegenwart von Wismut. Man kann schon 0,018 μg Wismut an der Nachdunkelung der Plumbitlösung nach Zugabe von Analysenlösung und Stannit erkennen. Die für die Nachdunkelung der Plumbitlösung erforderliche Zeit ist umgekehrt proportional der Menge des anwesenden Wismuts. Die Intensität der Nachdunkelung wurde mit einem Photocolorimeter unter Verwendung eines Selen-Photoelementes gemessen. Man bringt in die Küvette die Plumbitlösung, die zu untersuchende Wismutsalzlösung und die Stannitlösung und mischt gut durch. Das Gemisch wird in das Photocolorimeter gebracht und die zunehmende Nachdunkelung gemessen. Parallel wird unter den gleichen Bedingungen ein Blindversuch ohne Wismutlösung durchgeführt. Die Plumbitlösung wird durch Mischen von 100 ml 0,1 molarer Bleinitratlösung mit 100 ml 30%iger Kalilauge hergestellt. Zur Herstellung der Stannitlösung wird eine 20%ige Zinn(II)-chloridlösung mit 30%iger Lauge bis zur Auflösung des zuerst sich bildenden Niederschlages versetzt. Die Lösung wird 1—2 min gekocht und dann filtriert, sie muß unmittelbar vor der Analyse hergestellt werden. Nach dieser Methode können 0,0014—0,045 mg Wismut bestimmt werden. Die Methode ist 10mal empfindlicher als die Kaliumjodidmethode. Es ist wichtig, daß die zu untersuchende und die Standardlösung die gleiche Alkalität besitzen und den gleichen Gehalt an Chlorid- und Sulfat-Ionen. A. Trofimow.

Vanadin. *Über die spektrophotometrische Bestimmung* im Ultraviolett berichten G. Telep und D. F. Boltz[2]. Man überführt Vanadinsäure mittels Hydroperoxyd in den rotbraunen Peroxyvanadinsäurekomplex, der ein Absorptionsmaximum

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 554 (1950) [Russisch].
[2] Analyt. Chemistry **23**, 901 (1951). Wayne Univ., Detroit 1, Mich.

nicht nur im sichtbaren Licht bei 460 mμ, sondern auch im Ultraviolett bei 290 mμ besitzt. Dieses Maximum ist nur dann scharf ausgeprägt, wenn man die Absorption gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien mißt. Das Beersche Gesetz gilt bis zu Vanadinkonzentrationen von 125 μg je Milliliter. 72%ige Perchlorsäure bis 15 ml auf 50 ml Probelösung ist ohne Einfluß. Geringen Einfluß auf das Absorptionsmaximum haben bis 5 ml Salzsäure oder Schwefelsäure, größeren Einfluß hat Phosphorsäure. Die Anwendung von 0,1—1,5 ml 3%igen Hydroperoxyds genügt, größere Mengen vermindern die Absorption. Die Ionen von NH_4, Al, Bi, Cd, Ca, Co, Cu, Li, Mg, Mn, Hg, Ni, Pb, Na, Zn, Zr, ferner Acetat, Borat, Chlorat, Chlorid, Malonat, Oxalat, Stannat, Sulfat, Silicat stören nicht bis zu einer Konzentration von 1000 Teilen je Million Teilen Lösung, ebenso nicht Fluorid und Thiocyanat bis zu 500 Teilen. Der Einfluß geringer Mengen von Ti, Mo und W kann ausgeschaltet werden, wenn man diese Stoffe zur Blindprobe fügt und ihre Konzentration gleich der in der Probelösung macht. Ähnlich läßt sich die Wirkung von Eisen und Nitrat kompensieren, wenn man bei 460 mμ mißt. Zwecks Bestimmung gibt man zur höchstens 6 mg Vanadin enthaltenden, etwa neutralen, in einem 50 ml-Meßkolben befindlichen Vanadatprobe 10 ml 72%ige Perchlorsäure, füllt mit Wasser zur Marke auf, fügt 1 ml 3%iges Hydroperoxyd zu, mischt gut und mißt die Absorption in einer Quarzzelle bei 290 mμ gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien.

S. C. Shome[1] prüfte *die colorimetrische Bestimmung von Vanadin mit Benzoylphenylhydroxylamin.* Dieses Reagens gibt mit Vanadatlösungen einen mahagoniroten Niederschlag, der in organischen Solvenzien, so in Äthanol, Benzol oder Essigsäure löslich ist. In Wasser-Alkohol-Mischungen entsteht lediglich eine orange Färbung, die sich zur colorimetrischen Bestimmung von Vanadin eignet. Spektrophotometrisch wurde festgestellt, daß das Maximum der Farbintensität innerhalb des p_H-Bereiches 1,9 bis 2,8 entwickelt wird. Ein Reagensüberschuß hat keinen Einfluß. Die Färbung ist durch 5 Std. beständig. Das Beersche Gesetz gilt im untersuchten Konzentrationsbereich von 1 bis 15 mg Vanadin je Liter. Fe^{+++} und Al^{+++} stören schon in geringsten Mengen. Bis zu 360 mg Mn^{++}, 50 mg Ti^{++++}, 500 mg $C_4H_4O_6^{--}$, 25 mg $C_2O_4^{--}$, 500 mg $HAsO_4^{--}$, 500 mg HPO_4^{--}, 120 mg MoO_4^{--}, 10 mg WO_4^{--}, 15 mg CrO_4^{--} je Liter sind ohne Einfluß.

Zur Bestimmung säuert man die Alkalivanadat-Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit 0,2 — 2 ml n Schwefelsäure bis auf einen p_H-Wert von ungefähr 2,4 an, fügt 0,2%ige, alkoholische Benzoylphenylhydroxylamin-Lösung in mäßigem Überschuß und so viel Alkohol zu, daß die Endlösung 50 bis 70% an diesem enthält. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und vergleicht die Farbe ohne Verzug mit der einer in ähnlicher Weise bereiteten Standardlösung, die von der Probelösung im Vanadingehalt um höchstens 25% abweichen soll. Der Verfasser verwendet ein Colorimeter nach Duboscq. R. Lang.

Die photometrische Bestimmung von Niob in Form der Perniobsäure wurde von G. Telep und D. F. Boltz[2] neu untersucht. Die Versuche ergaben, daß die gelbe Perniobsäure-Lösung ein Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 342 mμ besitzt. Das Beersche Gesetz ist bei dieser Wellenlänge im Konzentrationsbereich 0 bis 125 mg Nb je Liter erfüllt. Im sichtbaren Gebiet besitzt die Lösung kein Absorptionsmaximum. Die Niobreaktion mit Wasserstoffperoxyd vollzieht sich nur in stark saurem Medium. Man verwendet am besten 5 ml 85%ige Phosphorsäure und 25 ml konz. Schwefelsäure in einem Gesamtvolumen von 50 ml Lösung. Zum Hervorrufen des Farbmaximums genügt der Zusatz von 1 ml 3%igem

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1186 (1951). Indian Inst. of Science, Bangalore, Indien.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 163 (1952). Wayne Univ. Detroit, Mich.

Wasserstoffperoxyd auf 50 ml Lösung, doch bleibt die Farbintensität auch bei Steigerung des H_2O_2-Zusatzes auf 7 ml 3%iger Lösung konstant. Von den 51 Ionen, deren Einfluß auf die Niobbestimmung untersucht wurde, wirken folgende besonders störend: Eisen(III), Molybdat, Titan, Chlorat, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Fluorid, Vanadat und Wolframat. Das Meßverfahren im Ultraviolett steigert die Empfindlichkeit der Niob-Bestimmung bedeutend gegenüber der bisher angewendeten colorimetrischen Arbeitsweise. — Zur Herstellung der Niob-Standardlösung schmelzt man 1 g Niobpentoxyd mit 10 g Pyrosulfat, löst die Schmelze in 100—150 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung und verdünnt zu 500 ml. Der Titer der Lösung wird gewichtsanalytisch gestellt, indem man 25 ml Lösung mit 10 ml 72%iger Perchlorsäure zum Rauchen eindampft, den entstandenen Niobsäureniederschlag abfiltriert, mit 1:20 verdünnter Salzsäure wäscht, glüht und als Nb_2O_5 wägt. W. Gottwald.

Schwefel. *Eine Schnellmethode der Bestimmung von freiem Schwefel*, die auf der Destillation des Schwefels beruht, beschreiben R. S. Libina, A. D. Miller und A. P. Musakin[1]. Der Boden eines 9 mm weiten und 200 mm langen Reagensglases ist zu einer Kugel (*a*) von 17 mm Durchmesser geblasen. In der Mitte des Glases ist eine gleichgroße kugelförmige Ausbuchtung (*b*). Man bringt in die Kugel *a* soviel Substanz, daß die Menge des übergegangenen Schwefels 50—100 mg beträgt. Es wird zunächst in 15—20 mm Entfernung von *a*, danach schnell die Kugel unter Drehen des Glases unter einem Winkel von 30—45° erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur von 550—600° wird noch 2—3 min erhitzt, wobei der destillierte Schwefel in der Kugel *b* kondensiert. Nach dem Abkühlen wird der mit Schwefel bedeckte Teil des Glases abgeschnitten, gewogen, anschließend der Schwefel durch die obere Öffnung abgetrieben und das Glas wieder gewogen. Die Differenz gibt die Schwefelmenge in der zu untersuchenden Substanz an. Die Bestimmung wird durch indifferente Beimengungen, Sulfat oder Polysulfide, nicht gestört. Thiosulfat zersetzt sich unter Freisetzung von 12—15% Schwefel, entsprechend 1 Atom Schwefel auf 4 Moleküle $Na_2S_2O_3$ und Bildung von Tetrasulfid. Im Gemisch mit Thiosulfat kann die Menge des freien Schwefels als Differenz zwischen dem übergegangenen Schwefel und 12—15% des Thiosulfatschwefels bestimmt werden. Die Bestimmungsdauer beträgt 7—10 min. Die Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Methode. Sulfid und Sulfit stören. A. Trofimow.

Zum qualitativen Mikronachweis von Schwefel wird von L. F. Pepkowitz und E. L. Shirley[2] ein Verfahren beschrieben, das auf der Reduktion von Schwefel einschließlich Barium- und Bleisulfat sowie organischer Substanzen, zu Schwefelwasserstoff beruht, der dann eine Molybdat-Rhodanidmischung zu rotem Molybdänrhodanid reduziert. Verwechslungen mit Arsen, Selen usw. sind dabei ausgeschlossen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,5 μg Schwefel. Störendes Nitrat muß zuvor entfernt werden. — Der in der Originalarbeit abgebildete einfache Apparat besteht aus einer 6 cm hohen zweikugeligen Destillierblase, deren Austrittskapillare in eine Absorptionsröhre eintaucht. Für schwer zersetzbare organische Substanzen ist eine 6 cm lange, mit CuO gefüllte Verbrennungsröhre vorgesehen, die mit einem Verbindungsstück aus schwefelfreiem Kunststoff angeschlossen wird. In die Destillierblase gibt man 2 ml der Reduziermischung, die aus 100 ml 47%iger Jodwasserstoffsäure, 160 ml konz. Salzsäure und 40 ml 30%iger unterphosphoriger Säure (H_3PO_2) gemischt ist. Man läßt in mäßigem Strom Stickstoff durchperlen und erhitzt die Reduktionsmischung zur Beseitigung von Verunreinigungen 2—3 min

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 259 (1950) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1709 (1951). General Electric Co., Schenectady, N. Y.

mit einer Mikroflamme zum Kochen, wobei die obere Kugel des Destillierapparates als Rückflußkühler dient. Nach Abkühlung führt man das zu untersuchende Muster unter Nachspülen mit einem Tropfen konz. Salzsäure in die Reduktionsmischung ein. Schwerzersetzliche organische Substanzen verbrennt man in der angeschlossenen Verbrennungsröhre und führt die Verbrennungsprodukte mit dem Stickstoffstrom in die mit Mikroflamme erhitzte Destillierblase über. Gleichzeitig taucht man die Austrittskapillare in ein Röhrchen mit 1 ml der Absorptionslösung, die sich in wenigen Sekunden rot färbt, wenn Schwefel vorhanden ist. – Herstellung der Absorptionslösung: Man löst einerseits 1,25 g Ammoniummolybdat in 50 ml Wasser, anderseits 2,5 g Kaliumrhodanid in 45 ml Wasser und säuert beide Lösungen mit je 5 ml konz. Salzsäure an. Unmittelbar vor Gebrauch mischt man 0,5 ml jeder Lösung. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Sulfidschwefel untersuchten B. L. Dunicz und T. Rosenquist [1] die Anwendbarkeit der Titration des entwickelten Schwefelwasserstoffs mit Hypochlorit-Lösung an Stelle der üblichen Titration mit Jodlösung, da die Hypochloritreaktion, bei der 8 Elektronen je Schwefelatom ausgetauscht werden, eine größere Empfindlichkeit des Bestimmungsverfahrens erwarten läßt als die Jodoxydation mit 2 übertragenen Elektronen. Es ergab sich, daß die Oxydation des Schwefelwasserstoffs mit Hypochlorit unabhängig von der Temperatur (0°—60° C) nur in den p_H-Bereichen 8—11 und 14—15 praktisch quantitativ zu Sulfat erfolgt, während in dem dazwischen liegenden Gebiet teilweise nur Oxydation zu Schwefel eintritt. Man arbeitet am besten in stark alkalischem Medium und benutzt als Vorlageflüssigkeit zur Absorption des Schwefelwasserstoffs 25 ml 0,02 n Kaliumhypochlorit-Lösung, der man 3,5 g KOH zufügt, um auf etwa p_H 14,4 zu kommen. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs aus den zu untersuchenden Proben erfolgt in bekannter Weise in einem einfachen Destillationsapparat. Nach Zersetzung des Sulfides wird das H_2S-Gas durch einen Stickstoffstrom quantitativ in die Vorlage übergetrieben, in der man den Hypochloritüberschuß schließlich jodometrisch zurücktitriert. Der Wirkungswert der alkalischen Hypochloritlösung wird gleichzeitig unter gleichen Umständen gegen die zur Rücktitration verwendete Thiosulfatlösung gestellt. Nach den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen von verschiedenen Sulfiden (ZnS, FeS, nichtlegierter Stahl) liefert das Bestimmungsverfahren bei sorgfältiger Durchführung gut reproduzierbare und sehr genaue Resultate. H. Schmidt.

Schwefeltrioxyd läßt sich in rauchender Schwefelsäure dadurch bestimmen, daß man nach J. Šponar [2] die rauchende Säure mit Wasser unter Benutzung der Chloranilelektrode [3] als Indicatorelektrode potentiometrisch titriert. Mit der quantitativen Bindung von Schwefeltrioxyd an Wasser zu Schwefelsäure ist das Titrationsende erreicht, das sich durch einen sehr großen Potentialabfall (um etwa 200 mV) zu erkennen gibt.

Die verwendete Apparatur besteht aus einem verschlossenen Titrationsgefäß, das mit Rührer und Thermometer versehen ist und Öffnungen für eine Mikrobürette (1 ml fassend), für die Indicatorelektrode und die Vergleichselektrode besitzt. Diese ist eine Quecksilber(I)-sulfatelektrode, die mit 95,5%iger Schwefelsäure gefüllt und mit ausgeglühtem Asbest gegen die Probeflüssigkeit abgedichtet ist. — Zur Bestimmung wägen die Verfasser 29 bis 44 g Oleum in das Titrationsgefäß ein, fügen eine Mischung gleicher Teile von Tetrachlorchinon und Tetrachlor-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 404 (1952). Inst. for the Study of Metals, Univ. Chicago, Ill.
[2] Chem. Listy **45**, 446 (1951) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.
[3] Vgl. Conant, J. B. und N. F. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3047 (1927).

hydrochinon hinzu, schließen über ein Röhrenpotentiometer kurz und titrieren mit Wasser unter guter Kühlung des Titrationsgefäßes bis zum Potentialsprung. Da sich die Probeflüssigkeit nach jedem Wasserzusatz erwärmt, wurden die Potentialwerte jedesmal nach dem Temperaturausgleich abgelesen. Der mittlere Fehler der Beleganalysen beträgt $\pm 0{,}07\%$ SO_3 oder $\pm 0{,}02\%$ H_2SO_4.

Chrom. *Zur Bestimmung von kleinen Mengen* (0,1 bis 3 mg Cr) neben viel Vanadin (100 mg) trennen R. K. Brookshier und H. Freund[1] Chrom als Perchromsäure ab, führen diese in Chromat über, das sie spektrophotometrisch nach Zusatz von Diphenylcarbazid bestimmen. Als günstigste Versuchsbedingungen wurden ermittelt: 1. Die Säurekonzentration der Probelösung soll einem p_H-Wert von 1,7 0,2 entsprechen. Der Umfang der Perchromsäurebildung ist stark vom p_H-Wert abhängig. 2. Die Konzentration von Hydroperoxyd soll 0,02 m betragen. 3. Die Temperatur soll unter 10° C liegen. 4. Es sind drei Extraktionen der Perchromsäure mit Äthylacetat erforderlich.

Zur Analyse wägt man 0,1 g Probe ein. Erze schließt man zunächst durch Schmelzen mit Natriumperoxyd auf. Bei Vanadinoxyden genügt es, die Probe in Natronlauge zu lösen und die Lösung mit Natriumperoxyd zu kochen. Man filtriert die alkalische Aufschlußlösung, neutralisiert das Filtrat mit Schwefelsäure und dampft auf 15 bis 20 ml ein. Nach dem Abkühlen stellt man die Lösung unter Benutzung eines Apparates zur p_H-Messung auf p_H 1,7 ein. Dann gießt man die Lösung in einen 250 ml fassenden Scheidetrichter, verdünnt auf 50 ml, fügt 75 ml Äthylacetat zu und kühlt im Kühlschrank auf unter 10° C, fügt 1 ml 1 m Hydroperoxydlösung zu und schüttelt kräftig durch. Die klar gewordenen Schichten trennt man durch Ablassen der wäßrigen Phase. Diese schüttelt man noch zweimal mit je 15 ml Äthylacetat aus. Die vereinigten, blaue Perchromsäure enthaltenden organischen Phasen versetzt man mit 1 ml 10%iger Kalilauge, schüttelt bis zum Gelbwerden und extrahiert das Chromat mit Wasser. Man kocht die wäßrige Lösung 10 min lang, kühlt ab und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Einen aliquoten Teil pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 50 bis 60 ml Wasser und 1 ml einer 0,25%igen alkoholischen Lösung von s-Diphenylcarbazid zu, verdünnt zur Marke und mischt gut. Nach 5 bis 8 min mißt man die Lichtabsorption bei 540 mμ gegen destilliertes Wasser. Man eicht mit Kaliumdichromat. Eisen, Quecksilber, Titan, Nickel und Molybdän stören nicht.

Die jodometrische Bestimmung von Chromat läßt sich weitgehend selektiv gestalten, wenn man nach R. Přibil und J. Sýkora[2] die das Chrom begleitenden, mit Jodid reagierenden Metall-Ionen durch koordinative Bindung an *Äthylendiamintetraessigsäure* (*Komplexon III*) gegen Jodid unwirksam macht. Die Reduktion von Chromat durch Jodid, die man, um die Metallkomplexonate nicht zu zersetzen, in essigsaurer Lösung vor sich gehen läßt, muß innerhalb von 5 min beendet sein, da anderenfalls Chromat auch durch Komplexon in meßbarem Umfang reduziert werden kann. Es lassen sich höchstens etwa 20 mg Chrom mit Stärke als Indicator bestimmen. Größere Mengen bilden am Ende der Titration ein so intensiv violett gefärbtes Chrom(III)-Komplexonat, daß der Farbumschlag undeutlich ist. Man kann in diesem Fall den Endpunkt potentiometrisch feststellen. Die Verfasser versetzen das neutrale, etwa 25 ml betragende Gemisch von Dichromat- und beigegebener Metallsalz-Lösung mit 25 ml einer 0,1 m Lösung von Alkali-Komplexonat III (37,2 g im Liter enthaltend), säuern mit 10 ml Eis-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1110 (1951). Northwest Electrodevelopment Lab., Bureau of Mines, Albany, Ore., und Oregon State College, Corvallis, Ore.

[2] Chem. Listy **45**, 105 (1951). [Tschechisch]. Univ. Prag.

essig an, fügen sofort 1 g Kaliumjodid zu, lassen das Reaktionsgemisch 5 min verschlossen im Dunkeln stehen und titrieren sodann mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Beigabe von Stärke. Die Beleganalysen zeigen bei Chrommengen von 0,87 bis 13,9 mg relative Fehler zwischen +2 und —0,75%. Bis rund 56 mg Fe^{III}, 13 mg Cu^{II}, 19 mg Mo^{VI}, 11 mg V^{V}, 3,5 mg Ce^{IV}, dann Mn^{II} und Ni stören nicht. Höhere Manganstufen müssen zunächst mit Salzsäure zu Mn^{II} reduziert werden. Ce^{IV} wird fast augenblicklich durch Komplexon reduziert. Die Wertigkeitsstufen der übrigen angeführten Elemente bleiben erhalten. Kobalt stört, denn Kobalt(II)-Ion wird durch Chromat zu Kobalt(III)-Komplexonat oxydiert, das durch Jodid nicht wieder reduziert wird. Das Verfahren kann zur *Chrombestimmung im Stahl* angewendet werden. R. Lang.

Für die potentiometrische Bestimmung von Chromaten und Dichromaten nebeneinander verwenden M. B. Schtschigol und S. M. Birnbaum[1] die Titrationen mit Lauge und mit Silbernitrat. — Titriert man eine Dichromatlösung mit Alkalilauge, so ist der Laugeverbrauch bis zu 5% höher als dem berechneten Wert entspricht. Dagegen ergibt die umgekehrte Titration von Alkalilauge mit Dichromatlösung genau den berechneten Verbrauch. Diese Titration läßt sich scharf ausführen, der erste überschüssige Tropfen Dichromatlösung verursacht eine starke Änderung des Elektrodenpotentials und die Titrationskurve unterscheidet sich nicht von der Titrationskurve einer starken Base mit einer starken Säure. Als Indicatorelektrode dient ein mit einer *dünnen* Schicht von Platinschwarz versehenes Platinblech. Zur Dichromatbestimmung in einer Probe legt man also eine gemessene Menge Alkalilösung vor und titriert mit der Probelösung. 1 Mol Lauge entspricht 1 Mol Dichromat. — Zur Bestimmung der Summe Chromat + Dichromat versetzt man 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 20 ml 0,1 n Ammoniak, füllt mit Wasser auf 50 ml auf und titriert mit 0,05 n Silbernitratlösung an einer Silberelektrode. Die CrO_4^{2-}-Menge ergibt sich aus der Differenz. — In einem Gemisch von Dichromat und Schwefelsäure ist die verbrauchte Laugemenge äquivalent der Summe von Schwefelsäure + Dichromat, der Silbernitratverbrauch entspricht dem vorhandenen Dichromat und die Menge Schwefelsäure errechnet sich aus der Differenz.

A. Trofimow.

Für die Bestimmung von Wolfram neben Molybdän fanden R. Belcher u. A. J. Nutten[2] als Fällungsmittel 1-Amino-4-p-aminophenylnaphthalin unter den untersuchten Benzidinabkömmlingen am besten geeignet. Die zu untersuchende Lösung soll 0,7 n salzsauer sein und ein Volumen von höchstens 100 ml besitzen, da in schwächer saurer Lösung etwas Molybdän mitgefällt wird und in einem größeren Volumen leicht etwas zu niedrige Resultate erhalten werden. Für 50 ml Lösung (aus dem Probematerial nach Sodaschmelze erhalten) benutzt man zur Fällung 20 ml der 1%igen wäßrigen Lösung des Reagenses (Hydrochlorid). Man filtriert, am besten nach Stehen über Nacht, über Papierpulpe, wäscht mit verdünnter, mit dem Niederschlag gesättigter Salzsäure und verglüht im Platintiegel bei 750° C zu WO_3. H. Zellner.

Halogene. *Die Bestimmung von Chlorid nach* Volhard ist nach Angaben von L. S. Stanton[3] in Gegenwart von Jodat ungenau, was auf eine langsame Nebenreaktion zwischen Jodsäure und Natriumthiocyanat zurückgeführt wird. Genaue Resultate nach der Volhard-Methode werden erhalten, wenn anwesende Jodate mit Bariumnitrat entfernt werden. Man säuert die zu untersuchende Lösung

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 150 (1950) [Russisch].
[2] J. Chem. Soc. (London) **1951**, 1516. Univ. Birmingham 15.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1331 (1951). Univ. of Washington, Seattle, Wash.

(50–100 ml) mit Salpetersäure an und fügt anschließend tropfenweise konz. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion der Lösung gegen Phenolphthalein zu. Nach Zusatz von 10 ml gesättigter Bariumnitratlösung wird, wenn man nicht sofort einen Niederschlag erhält, eine geringe Menge von gefälltem Bariumjodat zugegeben und solange gerührt, bis kristalline Fällung eintritt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht gründlich mit heißem Wasser und bestimmt im Filtrat Chlorid nach der VOLHARDmethode. H. SCHMIDT.

Den Gesamtchlorgehalt von anorganischen Salzen, die Chlorid, Chlorat, Perchlorat, Thiocyanat und Cyanid enthalten, bestimmen W. A. JAMES und R. E. BELSER[1] durch Schmelzen der Probe mit $KHSO_4$ und MnO_2. Das gesamte Chlor wird dabei als Chlorgas frei, man fängt es in alkalischer H_2O_2-Lösung und titriert das entstandene Chlorion mit $AgNO_3$-Lösung. Die Bisulfatschmelze wird in einem Mikroverbrennungsschiffchen unter Anwendung einer Standardapparatur zur C-H-Bestimmung in der organischen Elementaranalyse vorgenommen. Im Sauerstoffstrom werden am glühenden Platinkontakt die flüchtigen Zersetzungsprodukte der in der Probe vorhandenen Cyanide und Thiocyanate verbrannt. Analysenvorschrift: Das als Vorlage dienende Spiralrohr[2] wird folgendermaßen vorbereitet: 1 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und 4 ml 3%ige H_2O_2-Lösung werden in einem 125 ml-ERLENMEYERkolben gemischt und ins Spiralrohr gefüllt. Sodann wird die Lösung wieder in den Kolben abgelassen, das Rohr mit dem Ofen verbunden und der Kolben über das Austrittsende des Spiralrohres gehängt, um verspritzende Anteile aufzufangen. Die Platinkatalysatoren werden nun eingeführt und auf 600–700° C erhitzt. 10 bis 20 mg der Probe, 60 mg $KHSO_4$ und 9 mg MnO_2 werden ohne zu mischen in ein Halbmikroverbrennungsschiffchen gebracht, dieses wird in die Apparatur eingeführt. Sauerstoff wird in einem Strom von 5—6 ml pro min eingeleitet. Danach wird erst vorsichtig, dann allmählich stärker und schließlich bei voller Brennerstärke erhitzt. Nach 20 minutigem Schmelzen läßt man unter andauerndem Durchleiten von Sauerstoff abkühlen, entfernt das Schiffchen und spült den Inhalt des Rohres mit Wasser in den ERLENMEYERkolben mit der Carbonat-alkalischen H_2O_2-Lösung. Man säuert mit verdünnter Salpetersäure an und dampft auf 5 bis 10 ml ein. Nach Abkühlen fügt man ein gleiches Volumen Aceton und 2 Tropfen 0,1%iger Dichlorfluorescein-Lösung als Indicator und in kleinen Anteilen so viel festes $NaHCO_3$ zu, daß der Indicator grünlich aussieht und fluoresciert. Hierauf titriert man in bekannter Art mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung. Eine Blindbestimmung, die Verbrennung und Titration umfaßt, muß vorgenommen werden. Da die Chloridlösung mindestens 0,005 n sein muß, sind bei dem Blindversuch vor der Titration 5 ml 0,01 n NaCl-Lösung zuzufügen. Die äquivalente Menge 0,01 n $AgNO_3$-Lösung ist vom Gesamtverbrauch abzuziehen, um den Blindwert zu erhalten. Das Bestimmungsverfahren gibt für reine Salze und für Gemische sehr gute Resultate. W. DEWALD.

Die Reaktion zwischen Cer(IV)-sulfat und arseniger Säure zur Mikrobestimmung von Jod wurde von A. LEIN und NEENA SCHWARTZ[3] neu untersucht. Das besonders bei biologischen Untersuchungen häufig angewendete Verfahren[4] beruht darauf, daß Jodion die Reaktion $= 2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} = 2Ce^{3+} + AsO_3^-$ katalytisch beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Abnahme der gelben Ce^{4+}-Farbe

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1037 (1951). Midwest Res. Inst., Kansas City, Mo.

[2] Vgl. NIEDERL, J. B., und V. NIEDERL, Organic quantitative Microanalysis, S. 160. John Wiley & Sons, New York 1947.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1507 (1951). Northwestern Univ. Med. School, Chicago, Ill.

[4] Vgl. z. B. diese Z. **133**, 398 (1951); **135**, 458 (1952).

wird photometrisch verfolgt. Aus empirischen Eichkurven wird der Jodgehalt entnommen. Die Versuche von Lein und Schwartz ergaben, daß bei der Wellenlänge 420 mμ nur in dem Bereich von 30–65% der Lichtdurchlässigkeit eine lineare Beziehung zwischen der Lichtdurchlässigkeit und dem Logarithmus der Cer(IV)-Konzentration besteht. Zwischen der Jodidkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit (ausgedrückt durch $\Delta \log [Ce^{4+}]/t$ [t = Zeit]) besteht nur in Anwesenheit eines Überschusses an NaCl lineare Abhängigkeit. Die Verfasser empfehlen folgende Arbeitsweise: Die Reaktionsmischung wird in den Küvetten hergestellt und enthält neben der unbekannten Jodidlösung folgende Lösungen: 2,0 ml 2 n Natriumcarbonatlösung, 2 ml 7,0 n Schwefelsäure, enthaltend 50 mg Natriumchlorid je ml, 2,0 ml 0,10 m arsenige Säure (neutral gegen Lackmus), 1 ml 0,010 m Cer(IV)-sulfatlösung in 3,6 n Schwefelsäure, Wasser zur Auffüllung des Volumens auf 10 ml. Alle Glasgeräte müssen mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült sein, zum Schluß mit Wasser, das unter Zusatz von Permanganat in Borosilicatglas destilliert wurde. Auch die Lösungen müssen mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt werden. Die Cer(IV)-sulfatlösung wird der Reaktionsmischung zuletzt zugefügt, nachdem diese in der Küvette auf 40°C gebracht wurde. Nach 5 min macht man die erste Absorptionsmessung ($t = 0$). Die Messungen werden in passenden Abständen wiederholt. Es werden nur die Werte für die Durchlässigkeit benutzt, die zwischen 30 und 65% fallen. Aus diesen Werten wird das Verhältnis $\Delta T/t$ berechnet (T = % Lichtdurchlässigkeit). Der Jodgehalt ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$J^- = 0{,}0439\ \Delta T/t - 0{,}0244$$

oder aus einer entsprechend angelegten Eichkurve. Diese Art der Mikrobestimmung hat gegenüber den früheren Arbeitsweisen den Vorteil, daß weder Cer(IV)-sulfat-, noch Arsenigsäure-Lösung standardisiert werden müssen und daß die wirkliche Anfangszeit der Reaktion nicht wichtig ist, da nur ΔT in die Rechnung eingeht. — Die Methode ist anwendbar für Jodmengen von 0–12 μg bei einem Fehler von 0,0012 μg.

U. Feldmann.

Zur Feststellung des Endpunktes bei der argentometrischen Bestimmung von Halogeniden kann nach M. Hasselmann und G. Laustriat[1] der optische Effekt ausgenutzt werden, den gewöhnliches Licht nach dem Durchtreten durch die zu titrierende Lösung auf einer Mattscheibe hervorruft. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht wird, kommt es zu einem plötzlichen Farbwechsel des zerstreuten Lichtes infolge der Koagulation der kolloidalen Niederschlagsteilchen. Der Farbwechsel ist auf der Mattscheibe, auf die das durchtretende Licht fällt, gut zu beobachten. Lichtquelle ist eine gewöhnliche Lampe. Die Verfasser titrieren auf diese Weise 50 ml von neutralen, 0,002 n bis 0,00033 n Alkalihalogenid-Lösungen mit 0,04 n Silbernitratlösung aus einer 5 ml fassenden Mikrobürette. Die vom Licht zu durchquerende Schichtdicke der Probelösung beträgt 4—6 cm. Bei der Chloridtitration wechselt der Farbfleck auf der Mattscheibe von Gelb nach Orange, um im Äquivalenzpunkt nach Rot umzuschlagen. Ähnliche Farbeffekte treten bei der Titration von Bromid und Jodid auf, ohne daß sich jedoch ein orangefarbiger Übergangston zeigt. Der relative Fehler der Bestimmungen übersteigt nicht 1%.

Die argentometrische Bestimmung von Jod, Brom und Chlor in Lösungsgemischen der Alkalihalogenide durch aufeinanderfolgende *potentiometrische Titration* gibt nach H. Chateau und J. Pouradier[2] infolge von Mischkristallbildung stets Überwerte für das Halogen des schwerer löslichen Silberhalogenids und Minderbefunde

[1] C. r. Acad. Sci. (Paris) **234**, 625 (1952).
[2] C. r. Acad. Sci. (Paris) **234**, 623 (1952).

für das Halogen des leichter löslichen. Dies steht bezüglich der Bestimmung von Bromid und Chlorid im Einklang, bezüglich der Bestimmung von Jodid und Bromid aber im Gegensatz zu den Angaben der älteren Literatur[1], nach der zwar nicht Bromid und Chlorid, wohl aber Jodid und Bromid innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration durch aufeinanderfolgende potentiometrische Titration mit Silbernitrat-Lösung genau bestimmt werden können. R. Lang.

Bei der Manganbestimmung nach J. J. Lingane und R. Karplus[2] ergeben sich nach Beobachtungen von R. F. Stalzer und W. C. Vosburgh[3] in Anwesenheit kleiner Mengen Jodat um 0,3—0,5% zu niedrige Manganwerte. Osmiumtetroxyd verursacht noch größere Fehler. Das Verfahren von Lingane und Karplus besteht darin, daß man die neutrale pyrophosphathaltige Mangan(II)-Lösung mit Permanganat-Lösung titriert, wobei quantitative Oxydation zur Mangan(III)-Stufe erfolgt. Das Titrationsende wird potentiometrisch festgestellt. Die erwähnten Störungen sind darauf zurückzuführen, daß Jodat und Osmiumtetroxyd die Luftoxydation des zweiwertigen Mangans in der Pyrophosphatlösung katalysieren. Die Störungen verschwinden daher, wenn man in Stickstoffatmosphäre arbeitet. (Jodat oder Osmiumtetroxyd werden bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Manganoxyden nach J. M. Kolthoff und E. B. Sandell[4] als Katalysatoren angewendet und können die Störungen bewirken, wenn man in derselben Lösung nachher den Gesamtmangangehalt bestimmen will.) H. Schmidt.

Eisen. *Ein maßanalytisches Verfahren der Eisen(II)-Bestimmung* gründet A. S. Vetrov[5] auf die Umsetzung mit Chlorat nach der Gleichung: $6\,Fe^{++} + ClO_3^- + 6\,H^+ = 6\,Fe^{3+} + Cl^- + 3\,H_2O$ und Titration des entstandenen Chlorions mit Quecksilber(I)-nitratlösung unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Adsorptionsindicator. Man versetzt die etwa 0,3 molare Eisen(II)-sulfatlösung mit Kaliumchlorat, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und kocht 5 min. Da Ferri-Ionen die Diphenylcarbazon-Indication stören, werden sie vor der Titration mit Natriumfluorid oder Phosphorsäure in Komplexverbindungen übergeführt. Hierauf wird die Lösung mit soviel Salpetersäure versetzt, daß die Konzentration derselben 1 n beträgt. Die Zugabe von Diphenylcarbazon soll erst am Ende der Titration erfolgen. Auf 10 ml Lösung werden 2—4 Tropfen 1%ige alkoholische Indicatorlösung gebraucht. Das Titrationsende ist an der Blau- oder Blauviolettfärbung der Hg_2Cl_2-Suspension zu erkennen. In Gegenwart von Sulfaten muß eine Korrektur angebracht werden, deren Höhe man durch Titration von Lösungen mit bekanntem Sulfatgehalt feststellt. Die besten Ergebnisse werden mit stark verdünnten Lösungen erhalten. Zur Herstellung des Indicators löst man 1 g Diphenylcarbazid in 10 ml konz. Essigsäure, oxydiert mit 1 ml H_2O_2 und gießt in 100 ml Wasser. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und in 100 ml Alkohol gelöst.
A. Trofimow.

Die Titration von Eisen mit Ascorbinsäurelösung, die vor einiger Zeit H. Flaschka und K. Zavagyl[6] vorgeschlagen hatten, wird nun auch von L. Erdey

[1] Vgl. E. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 6. Aufl., 1942. Ferner H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell, Helvet. chim. Acta **32**, 723 (1949); vgl. diese Z. **132**, 137 (1951).

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 191 (1946). Harvard Univ., Cambridge, Mass.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1880 (1951). Duke Univ. Durham, N. C.

[4] Textbook of Quant. Inorganic Analysis, p. 605, Macmillan Co., New York 1943.

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 362 (1950) [Russisch].

[6] Diese Z. **132**, 170 (1951).

und E. Bodor[1] empfohlen. Die Arbeitsweise dieser Autoren deckt sich im wesentlichen mit der von F. und Z. Es wird also in schwach salzsaurer Lösung in der Wärme mit 0,1 n oder 0,01 n Ascorbinsäure-Lösung unter Verwendung von Rhodanid als Indicator bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert, wobei die Maßflüssigkeit gegen Ende der Titration langsam zuzusetzen ist. Nach den Versuchen von Erdey und Bodor ist auch die Dead-stop-Methode von Foulk und Bawden[2] zur Endpunktbestimmung geeignet. Nach den mitgeteilten Analysen gibt das Ascorbinsäure-Verfahren mit anderen Methoden der Eisenbestimmung in reinen Eisenlösungen auf etwa 0,1% übereinstimmende Werte; der mittlere Fehler bei Parallelbestimmungen beträgt etwa $\pm 0{,}01\%$. Es werden auch Beispiele für die praktische Anwendung des Verfahrens zur Eisenbestimmung in Eisenerzen und Mineralien angegeben. Während Flaschka und Zavagyl zu ihren Versuchen eine durch Rhodanidzusatz gegen Luftoxydation stabilisierte Ascorbinsäurelösung benutzten, betonen Erdey und Bodor die Notwendigkeit, die Lösung unter CO_2-Atmosphäre aufzubewahren oder den Titer täglich 1—2mal nachzukontrollieren[3].

A. Kurtenacker.

Über die Anwendung nichtwäßriger Lösungsmittel bei der Rhodanidmethode der colorimetrischen Eisenbestimmung berichten A. K. Babko und V. S. Kodenskaja[4]. Es wurde der Vergleich zwischen zwei Arten von Lösungsmitteln, welche bei der colorimetrischen Bestimmung von Eisen(III) als Rhodanidkomplex angewandt werden, durchgeführt. Sowohl die mit Wasser mischbaren als auch die mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel verstärken die Intensität der Färbung, die ersten durch Herabsetzung der Dissoziation des Komplexes, die zweiten durch Konzentrierung des Komplexes im kleinen Volumen. Bei Gegenwart von Sulfat-Ionen wird die Färbung wäßriger Lösungen des Eisenrhodanidkomplexes stark geschwächt. Hierbei verstärkt ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel wie Aceton noch mehr die Beständigkeit des Eisensulfatkomplexes und ruft dadurch eine noch stärkere Abschwächung der Färbung hervor. Durch Verwendung eines nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels wird der Einfluß der Sulfat-Ionen vermindert. In Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure und bei genügendem Überschuß von Rhodanid wird die Färbung der wäßrigen Phase und der Lösungen in 50%igem Aceton nur unbedeutend geschwächt. Bei einer Konzentration der Säuren bis 1 n ist der Einfluß derselben nicht groß. Bei höherer Acidität findet ein Übergang der sich bildenden Rhodanwasserstoffsäure in die nichtwäßrige Phase statt, wodurch die Bindung von Eisen-Ionen zum gefärbten Komplex in der wäßrigen Schicht zurückgedrängt wird.

A. Trofimow.

Die colorimetrische Bestimmung des Eisens in Phosphorsäure und ihren Salzen bereitet Schwierigkeiten, weil die meisten Farbreaktionen von Eisen-Ionen mit organischen Reagenzien durch PO_4^{-3}-Ionen unterbunden oder verfälscht werden, so auch die charakteristische Blaufärbung von Eisen(II)-Ionen mit 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure. Dagegen gelingt nach Marguerite Grat-Cabanac[5] die colorimetrische Bestimmung von Eisen(II)-Ionen in Phosphorsäure und ihren Salzen mit α, α'-Dipyridyl (*I*) oder mit o-Phenantrolin (*II*) in etwa neutraler Lösung. Die Rosafärbung von maximal 1 mg/100 ml-Lösung mit einer 0,5%igen

[1] Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952). Inst. f. allg. Chem. d. Techn. Univ. Budapest.

[2] J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932).

[3] Inzwischen haben aber L. Erdey und A. Bodor [diese Z. **136**, 109 (1952)] ein neues Verfahren zur Stabilisierung der Ascorbinsäurelösung beschrieben.

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 643 (1950) [Russisch].

[5] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 116 (1951). Faculté des Sciences, Toulouse.

wäßrigen Lösung von *I*-Dihydrochlorid ist weit besser zu genauer Colorimetrie geeignet als die zu dunkle orangerote Färbung, die eine Analysenlösung mit maximal 0,25 mg/100 ml Eisen mit einer 1,5%igen wäßrigen Lösung des Hydrochlorids von *II* gibt. Die zu prüfende Lösung wird bei Gegenwart von Calcium wie üblich mit Citronensäure-Zusätzen klar gehalten; es ist wichtig, daß die Testlösung (Blindprobe) die gleichen Mengen Citronensäure enthält, bevor Farbvergleich stattfindet. — Die Reduktion allen anwesenden Eisens in die zweiwertige Form erfolgt vorsichtig in methylorangesaurer Lösung mittels Hydrosulfit. Ein Überschuß des Reduktionsmittels wirkt störend. G. Peukert.

Kobalt. *Die spektrophotometrische Bestimmung sehr geringer Mengen Kobalt als Tetraphenylarsonium-Tetrarhodanokobaltat(II)* empfehlen H. E. Affsprung, N. A. Barnes und H. A. Potratz[1]. Eine aliquote Menge der zu untersuchenden Lösung wird in einen kleinen Scheidetrichter pipettiert; das Volumen wird mit Wasser auf 25 ml gebracht. Nach Zugabe von 2–5 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt man mit genügend festem Ammoniumfluorid, um die rote Farbe des Eisen(III)-rhodanid-Komplexes völlig zum Verschwinden zu bringen, und dann noch mit weiteren 200—300 mg. Hierauf gibt man 15 Tropfen 0,05 m wäßriger Tetraphenylarsoniumchloridlösung zu und schüttelt den entstehenden Niederschlag mit 8–10 ml Chloroform aus. Man läßt die Chloroformschicht in ein 25 ml-Meßkölbchen ab und wiederholt die Extraktion noch 2mal mit je 5 Tropfen Reagenslösung und 5 ml Chloroform. Nach Auffüllen des Meßkölbchens mit Chloroform wird die Durchlässigkeit bei 620 mμ gegen reines Chloroform oder, wenn nötig, einen Chloroformextrakt der reinen Reagenzien gemessen (Schichtdicke 1 cm). — In Gegenwart von störendem Kupfer fügt man der neutralisierten, dann mit Salzsäure eben angesäuerten Lösung festes KJ zu, bis sich der Niederschlag von CuJ wieder löst, und dann weitere 500 mg. Man gibt hierauf 3—5 Tropfen mehr 10%ige Thiosulfat-Lösung zu, als zur Entfärbung notwendig sind. Nach Versetzen mit 500 mg festem Ammoniumfluorid bringt man die Lösung in den Scheidetrichter, gibt 10 ml 50%ige Ammoniumrhodanidlösung zu und fährt fort wie oben beschrieben. — Bei Gegenwart von Vanadium gibt man in den Scheidetrichter mit der zu analysierenden Lösung festes Mohrsches Salz, bis alles Vanadium im 4wertigen Zustand vorliegt, darauf festes Ammoniumfluorid, bis die Lösung grünlichgelb (nicht blau!) ist. Sodann wird wie bei Abwesenheit von Vanadium verfahren. — Der maximale relative Fehler wurde zu 5% gefunden. Das Verfahren wird *zur Kobaltbestimmung im Stahl* empfohlen. W. Dewald.

Die colorimetrische Bestimmung von Kobalt gründen R. Přibil und J. Malík[2] auf die Messung der Lichtabsorption, die der rubinrote, sehr beständige Komplex verursacht, den 3wertiges Kobalt mit *Äthylendiamintetraessigsäure* (*Komplexon III*) bildet. Man gibt zur neutralen Lösung, die 0,1—5 mg Kobalt enthält, eine 5%ige Lösung von Komplexon III in hinreichender Menge, alkalisiert mit 6 ml 0,1 n Kalilauge, fügt 2 ml 30%iges Hydroperoxyd zu, erhitzt zum Sieden und kocht gegebenenfalls 1 min. Nach Abkühlung füllt man auf 100 ml auf und colorimetriert. Benutzt man ein lichtelektrisches Colorimeter nach Dr. B. Lange unter Zwischenschaltung des Grünfilters, dann gilt das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 0,1—1,1 mg Co. Höhere Kobaltwerte entnimmt man einer Eichkurve. Benutzt man ein Spektrophotometer, so mißt man die Lichtabsorption bei 540 mμ, wo das Absorptionsmaximum liegt. Hier gilt das Lambert-Beersche Gesetz über den gesamten Bereich von 0,1–5 mg Co. Magnesium, Zink und Aluminium stören

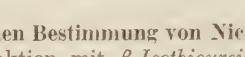
[1] Analyt. Chemistry **23**, 1680 (1951). Washington Univ., St. Louis, Mo.

[2] Chem. Listy **45**, 237 (1951) [Tschechisch]. Univ. Prag.

nicht, selbst wenn sie die 100fache Konzentration von Kobalt besitzen. In Gegenwart von Mangan fügt man zu der wie beschrieben zum Sieden gebrachten Lösung sofort 5 ml 10%ige Phosphorsäure, kühlt ab, ergänzt auf 100 ml und colorimetriert. Kupfer, Nickel, Chrom und Eisen sind zuvor zu entfernen, weil sie selbst stark gefärbte Komplexe mit Komplexon bilden. Relativer Fehler etwa $\pm$ 2%. Die Verfasser erprobten das Verfahren praktisch an der *Kobaltbestimmung im Stahl*.

R. Lang.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel kann nach Lydia J. Uhlig und H. Freiser[1] die Reaktion mit *β-Isothioureidopropionsäure*,



dienen. Das Reagens bildet mit Nickel(II) in ammoniakalischer Lösung einen stark gefärbten Komplex. Fe und Co stören, dagegen beeinträchtigen Al, Zn und Cu (bis 5fache Menge) die Ni-Bestimmung nicht. Fehlergrenze: 0,005 mg. — Wahrscheinlich ist für die Reaktion nicht das Reagens selbst, sondern ein Hydrolysenprodukt z. B. β-Mercaptopropionsäure verantwortlich.

Reagenslösung: Man löst 11,62 g Reagens in 200 ml H_2O, setzt 15 ml konz. Ammoniak-Lösung zu, kocht 15 min, verdünnt auf 500 ml, stellt durch Zufügen von konz. Ammoniak-Lösung auf p_H 9,2 $\pm$ 0,5 ein und füllt dann mit Wasser auf 1 l auf. Die Lösung kann 4 Wochen lang aufbewahrt werden. — *Arbeitsvorschrift*: Man mischt 10 ml Lösung mit einem Nickelgehalt von 0,1—1 mg mit 10 ml Reagenslösung, füllt auf 50 ml auf, mißt die Farbe nach 3 min im Elektrophotometer mit einem Filter, das im Bereich von 425 mμ durchlässig ist. Das Beersche Gesetz ist erfüllt.

W. Dewald.

Die spektrophotometrische Bestimmung des Rhodiums gründen G. H. Ayres und F. Young[2] auf die Messung der blauen Farbe, welche Rhodium(III)-Lösungen im p_H-Bereich 4,7—7,2 mit Hypochlorit geben. Die Farbe erreicht bei Raumtemperatur in 1 Std ihre größte Stärke, bleibt dann etwa 1 Std lang beständig, um später wieder zu verblassen. Bei höherer Temperatur entwickelt sich die Farbe rascher, sie ist dann aber auch weniger beständig. Die Farbe besitzt ein Absorptionsmaximum bei 665 mμ und folgt dem Beerschen Gesetz. Beim Arbeiten in 1 cm-Küvetten liegt der günstigste Anwendungsbereich zwischen 5 und 20 mg Rh je Liter Lösung. Die Genauigkeit beträgt dann etwa 0,6%. Pd, Pt, Au, Fe, Ni, Cr stören die Rh-Bestimmung auch in größerer Menge nicht, Ru, Os, Ir, Co, Mn, Cu können in kleinem Überschuß vorhanden sein; von den gewöhnlichen Anionen stören nur Jodid und Jodat. — Zur Herstellung der Standard-Rhodium-Lösung glüht man eine gewogene Menge von feinem Rhodiumpulver mit der 10fachen Menge Natriumchlorid und leitet über die Masse bei 750° C 5 Std lang Chlorgas. Die Schmelze wird dann in mit 2% Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und ein etwa verbleibender Rückstand von unverändertem Rhodiummetall wird nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Die Lösung wird schließlich auf ein bekanntes Volumen verdünnt. Zur Durchführung der Bestimmung mischt man 10 ml Acetatpuffer-Lösung (50 g Eisessig + 200 g Natriumacetat je Liter) mit 50 ml 5%iger NaClO-Lösung, fügt eine passende Menge der Standard-Rhodium-Lösung oder der zu untersuchenden Lösung zu, ergänzt auf 100 ml und photometriert nach 1stündigem Stehen bei 665 mμ.

W. Gottwald.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1014 (1951). University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 165 (1952). Univ. of Texas, Austin, Tex.

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Mit der Analyse Pentobarbital-haltiger Präparate befaßt sich J. DEGROOT[1]. Nach einem Überblick über die verschiedenen Formen, in denen Pentobarbital [Äthyl-(1-methyl)-butylbarbitursäure bzw. deren Natriumsalz] in der U.S.P. XIII und in der British Pharmacopoia 1948 beschrieben und bestimmt wird, beschreibt er folgende quantitativen Bestimmungen in Präparaten und Zubereitungen: 1. *Pentobarbital-Natrium-Kapseln.* Der Inhalt von 3 Kapseln (je 97,2 mg) wird in 100ml Wasser gelöst und mit 0,1 n H_2SO_4 und Methylorange als Indicator titriert (gef. 99,3 und 99,7%). 2. Ebenso wurden Kapseln folgender Zusammensetzung titriert: Pentobarbital solubile 100 mg, Carbromal 250 mg, Lactose q. s., da Carbromal in Wasser unlöslich ist (gef. 99,3%). 3. Pentobarbital in Suppositorien: Soviel Suppositorien, wie etwa 0,2 g Pentobarbital enthalten, werden genau gewogen, in 50 ml Äther gelöst und im Scheidetrichter mit 2mal 25 und 4mal 15 ml Soda-Lösung extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden mit 10 ml Äther gewaschen, der Äther wiederum wird mit 2mal 5 ml Sodalösung gewaschen, die man der ersten alkalischen Lösung zufügt. Darauf wird mit HCl sauer gemacht, abgekühlt und die freigemachte Barbitursäure mit 7mal 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Emulsionsbildung ist durch Sättigen mit NaCl zu beseitigen. Der Chloroformauszug wird mit 2mal 5 ml HCl-haltigem Wasser gewaschen, dieses wieder mit 2mal 5 ml Chloroform, die Chloroformauszüge werden vereinigt, abdestilliert, Rückstand wird 2 Std bei 105° getrocknet. 1 g Pentobarbital entspricht 1,097 g Na-Salz (gef. als Na-Salz 101,7%). 4. Eine Mischung von 250 mg Pentobarbital mit 125 mg Ephedrin wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, mit NaCl gesättigt und erschöpfend mit Chloroform, wie unter 3. beschrieben, extrahiert. Der Rückstand wird bei 100° 2 Std. getrocknet (gef. 99,2%). Ebenso wird mit Kapseln verfahren. 5. Bestimmung von Pentobarbital neben Amethon (Amolanon, 3-(β-Diäthylamino-äthyl)-3-phenyl-2-benzofuran-hydrochlorid). Der Inhalt von 6 Kapseln wird aus saurem Milieu mit Äther extrahiert und nach Trocknen über Natriumsulfat der Verdampfungsrückstand gewogen oder mit 0,05 n NaOH (Thymolphthalein als Indicator) titriert (gef. 97,4% der angegebenen Menge). 6. Kapseln, welche 32,4 mg Pentobarbital und 324 mg Acetylsalicylsäure enthielten, wurden folgendermaßen bestimmt: Der Kapselinhalt wird in 20 ml 10%iger Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure gut angesäuert und mit $NaHCO_3$ bis zum Aufhören der Reaktion versetzt, darauf mit 2mal 25 und 3mal 15 ml Äther extrahiert, dieser über Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand bei 100° C getrocknet (gef. 100% und 99,2%). 7. Schließlich wurde noch folgendes Elixier untersucht: 100 g enthielten 20 g Äthanol, 420 mg Pentobarbital-Natrium, 278 mg Saccharin solubile, 110 mg Vanillin, Extr. Eriodictyon. aquos. von 13 g Droge, fl. Glucose 84 g, Caramel 1 g. 50 ml Elixier werden mit 50 ml Wasser gemischt, mit NaOH alkalisiert und mit 2mal 10 ml Chloroform extrahiert, dieses wieder 2mal mit 10 ml Wasser gewaschen. Die alkalische Lösung wird darauf mit HCl angesäuert und 4mal mit 30, 30, 20, 20 ml Chloroform extrahiert, dieses mit 2mal 10 ml Wasser gewaschen, und dieses wiederum mit Chloroform. Das Chloroform wird abgedampft, der Rückstand wieder in 20 ml 10%iger Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung mit $NaHCO_3$ versetzt, darauf mit 2mal 25 und 3mal 15 ml Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird auf etwa 10 ml eingedampft, mit 3mal 10 ml gesättigter Bisulfit-Lösung extrahiert (Entfernung

[1] J. Pharmacie Belg., N. S., 6, 7 (1951).

von Vanillin), die Bisulfit-Lösung wird wieder mit 10 ml Äther extrahiert, die Ätherauszüge werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft, der Rückstand wird bei 100° getrocknet (gef. 96% und 97,4%). W. Hennig.

Eine allgemein anwendbare Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Sulfonamide haben J. S. Fritz und R. T. Keen[1] ausgearbeitet. Die Verfasser fanden, daß in basischen organischen Lösungsmitteln die Acidität der SO_2-NH-Gruppen ausreicht, um eine Titration mit einer 0,1 n Natriummethylatlösung in Benzol-Methanol zu ermöglichen. *Sulfapyridin*, *Sulfadiazin*, *Sulfamerazin*, *Sulfamethazin*, *Sulfathalidin* und *Sulfathiazol* können in Dimethylformamid titriert werden und geben mit Thymolblau (0,3 g/100 ml Methanol) einen sehr scharfen Umschlag. Für *Sulfanilamid* und andere schwächer saure Sulfonamide eignet sich als Lösungsmittel Butylamin und als Indicator p-Nitrobenzolazoresorcin (gesättigte Lösung in Benzol). *Sulfaguanidin* kann wegen seiner geringen Acidität nicht nach dieser Methode bestimmt werden.

Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen: Die Probe wird in ein 50 ml-Becherglas eingewogen und in 10—20 ml Dimethylformamid oder Butylamin von handelsüblichem Reinheitsgrad gelöst. Nachdem man den Indicator zugegeben hat, bedeckt man das Becherglas mit einem Kartonstück, das in der Mitte mit einem Loch für die Bürette versehen ist. Man titriert bis zum ersten Auftreten eines klar blauen Farbtons. Die Lösungsmittel werden kurz vor Gebrauch mit Natriummethylat genau neutralisiert. Die Maßlösung wird gegen Benzoesäure in Dimethylformamid eingestellt (Thymolblau als Indicator). Die Methode erlaubt auch, Sulfonamide von unterschiedlicher Acidität nebeneinander zu bestimmen. Bei einer Mischung von Sulfathiazol und Sulfanilamid titriert man zuerst das Sulfathiazol, wobei man als Lösungsmittel Dimethylformamid und als Indicator Thymolblau gebraucht, und dann beide Sulfonamide zusammen in Butylamin mit p-Nitrobenzolazoresorcin. H. Sperlich.

Die analytischen Reaktionen einiger sympathomimetischer Amine unterzog F. Martin[2] einer eingehenden Prüfung. Man kann diese Verbindungen in drei Gruppen einteilen: Sympatol, Adrianol, Tyramin und Pholedrin besitzen eine Phenolgruppe, die beiden ersten außerdem eine sek. Alkoholgruppe in α-Stellung. Adrenalin und Aleudrin sind Diphenole und besitzen eine sek. Alkoholgruppe in *a*-Stellung. Ephedrin, Benzedrin und Pervitin haben keine phenolische OH-Gruppe und nur das erste weist die Funktion eines sek. Alkohols auf. Außer den bekannten Reaktionen mit Eisen(III)-chlorid und Bromwasser wurden die Reaktionen von J. Sivadjan[3] und von Chen Cao sowie die Reaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure herangezogen. Reaktion von Sivadjan: Man löst die zu prüfende Substanz in 4 ml Wasserstoffperoxyd mit 4% NaCl, erwärmt 1 min auf dem Wasserbad und beobachtet die Farbe in der Wärme und nach dem Verdünnen und Abkühlen. Spuren Cu (25—50 μg $CuSO_4$ 4 ml Reagens) begünstigen die Reaktion. Zur Durchführung der Chen Cao-Reaktion löst man 0,4 g der Base in 2 ml Wasser mittels einiger Tropfen n Salzsäure, setzt 2 Tropfen $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg 1:9 und 4 Tropfen 20%ige Natronlauge zu und beobachtet die entstandene Färbung. Die Formaldehydschwefelsäure-Reaktion führt man aus, indem man 2 ml der zu prüfenden Lösung (z. B. Sympatol), zu 3 ml konz. Schwefelsäure (D. 1,84) fügt, vermischt und abkühlt, worauf man 1 Tropfen Formaldehyd zusetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. In nachstehender Tabelle eine Übersicht über die erhaltenen Farbreaktionen:

[1] Analyt. Chemistry **24**, 308 (1952). Wayne Univ., Detroit 1, Mich.
[2] J. Pharmacie Belg. N. S. **6**, 283 (1951). Hôpital Brugmann. Brüssel.
[3] J. Pharm. Chim. **12**, 266 (1930).

Substanz	Formaldehyd-Schwefelsäure-reaktion	Reagens nach SIVADJAN	Reaktion nach CHEN CAO	$FeCl_3$-Reaktion
Adrenalin	braun	violettrot, rosaviolett bei Verdünnung	grün	grün
Aleudrin	braun	wie vor	grün	grün
Pholedrin	stark grün	rot, rosaviolett nach Verdünnung	—	schwach blau
Tyramin	wie vor	sehr schwach gelborange	—	blauviolett
Sympatol	grün	rotviolett, rosaviolett nach Verdünnung	dunkelblau	violett
Adrianol	gelborange	wie vor	wie vor	wie vor
Pervitin	kastanienbraun	rosaviolett	—	—
Benzedrin	wie vor	sehr schwach gelborange	—	—
Ephedrin	—	rotviolett	violett	—

Im Original sind noch weitere Reaktionen und Bestimmungsmethoden für die einzelnen Stoffe angegeben. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin verwenden T. SUZUKI und T. OZAKI[1] an Stelle der von EULER und HAMBERG[2] vorgeschriebenen Oxydation mit Jod, die Oxydation mit Permanganatlösung bei p_H 3,6 bzw. p_H 5,6. Bei p_H 3,6 werden innerhalb 2 min weniger als 10% des Noradrenalins oxydiert, während bei p_H 5,6 in 3 min Adrenalin und Noradrenalin vollständig oxydiert werden. Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Probe mit dem entsprechenden Essigsäure-Acetatpuffer und 0,1 ml $KMnO_4$-Lösung (3 g $KMnO_4$, 24 ml H_2O, 8 ml Milchsäure), entfernt nach 2 bzw. 3 min den $KMnO_4$-Überschuß mit 0,1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd, verdünnt auf 6 ml und mißt die Farbe. Die Ausrechnung erfolgt nach den Formeln: $A = x + n_{3,6} \cdot y$, $B = x + n_{5,6} \cdot y$. Hierin ist x der Adrenalingehalt, y der Noradrenalingehalt, A das Adrenalinäquivalent bei p_H 3,6, B bei p_H 5,6 und $n_{3,6}$ bzw. $n_{5,6}$ die Mengenverhältnisse Adrenalin : Noradrenalin, die dieselbe Farbintensität nach der Oxydation bei p_H 3,6 in 3 min bzw. bei p_H 5,6 in 3 min ergeben. K. HINSBERG.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Coffein in Gemischen nach MARIE JONES und R. L. THATCHER[3] erfordert als Arbeitsgang nur eine einfache Trennung des Aspirins von Coffein und Phenacetin, an die sich die Messung der Absorption anschließt, für Aspirin bei 277, für Coffein bei 275 und für Phenacetin bei 250 mμ. *Eichung*: Man stellt Standard-Lösungen in Chloroform her, die jeweils im Liter 50—120 mg Aspirin, bzw. 6—10 mg Phenacetin, bzw. 4—9 mg Coffein enthalten, und mißt die Absorption (im BECKMAN-Spektrophotometer) bei folgenden Wellenlängen: Coffein bei 275 und 250 mμ, Phenacetin bei

[1] Tohoku J. Exper. Med. **54**, 332 (1951). Nagasaki Univ. School of Med.
[2] Acta Physiol. Scand **19**, 74 (1949).
[3] Analyt. Chemistry **23**, 957 (1951). Squibb Inst. f. Med. Res., New Brunswick, N. J.

275 und 250 mμ und Aspirin bei 277 mμ, wobei konstante Spaltweiten für alle Eichungen und Bestimmungen erforderlich sind. Man berechnet die $E\,\frac{1\text{ mg/l}}{1\text{ cm}}$-Werte für jede Komponente, die zur Auswertung notwendig sind. *Bestimmung*: Man wägt eine Probe von gepulverten Tabletten oder Mischungen ab, die größenordnungsmäßig um 220 mg Aspirin, 160 mg Phenacetin und 32 mg Coffein enthalten (oder man wählt die Konzentration so, daß die Absorptionsmessungen zwischen 0,15 und 0,80 fallen). Man bringt die Substanz in einen 250 ml-Scheidetrichter mit 80 ml Chloroform, extrahiert die Chloroformlösung mit zweimal 40 ml kalter 4%iger Natriumhydrocarbonatlösung, der 2 Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt sind, und nochmals mit 20 ml Wasser, wäscht nach sorgfältiger Trennung die vereinigten wäßrigen Extrakte mit 3mal 25 ml Chloroform und gibt dies zur ursprünglichen Chloroformlösung. Um die Hydrolyse des Aspirins zu verhindern, säuert man den Bicarbonatextrakt sogleich vorsichtig mit 5mal 5 ml 10%iger Schwefelsäure an, daß der p_H-Wert bei 1—2 liegt. Man filtriert die vereinigten Chloroformextrakte und bringt sie mit Chloroform auf 250 ml, verdünnt 2 ml davon weiter auf 200 ml und mißt die Absorption bei 250 und 275 mμ: Phenacetin und Coffein. Der angesäuerte Natriumhydrocarbonatextrakt wird mit 8mal 50 ml Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformphasen werden auf 500 ml gebracht, 20 ml davon werden auf 100 ml verdünnt, die Absorption wird bei 27 mμ gemessen und auf Aspirin berechnet.

Für $E\,\frac{1\text{ mg/l}}{1\text{ cm}}$ wurden folgende Werte gefunden. Coffein bei 250 mμ $E_a = 0{,}0131$; Phenacetin bei 250 mμ $E_b = 0{,}0702$; Coffein bei 275 mμ $E_c = 0{,}0485$; Phenacetin bei 275 mμ $E_d = 0{,}0159$.

Berechnung: Es seien E_m = Absorption der Mischung bei 250 mμ; E_n = Absorption der Mischung bei 275 mμ; X = mg Coffein/Liter; Y = mg Phenacetin/Liter. Es gelten die Gleichungen: $X\,E_a + Y\,E_b = E_m$; $X\,E_c + Y\,E_d = E_n$.

Löst man nach X und Y auf und setzt man die Eichwerte ein, so ergeben sich schließlich folgende Beziehungen:

$$\frac{[(21{,}96\,E_n) - (4{,}97\,E_m)] \times 200 \times 250}{1000 \times 2} = \text{mg Coffein in der Probe;}$$

$$\frac{[(15{,}17\,E_m) - (4{,}10\,E_n)] \times 200 \times 250}{1000 \times 2} = \text{mg Phenacetin in der Probe.}$$

Für Aspirin ist $E\,\frac{1\text{ mg/l}}{1\text{ cm}} = 0{,}00682$, daher ist $\frac{\text{Absorpt. bei 277 m}\mu \times 500 \times 100}{E\,\frac{1\text{ mg/l}}{1\text{ cm}} \times 20 \times 1000}$ = mg Aspirin.

W. Hennig.

Cardio-aktive Glucoside, z. B. Digitoxin, Uabain, Strophantin, können nach M. Kimura[1] auf Grund der Reaktion mit 1,3,5-Trinitrobenzol auf folgende Art colorimetrisch bestimmt werden: Man mischt 4 ml der Methanol-Lösung des Glucosides (1—10 mg%ig), 0,5 ml 0,04%ige Lösung von 1,3,5-Trinitrobenzol in Methanol und 0,5 ml 0,1 n wäßrige KOH-Lösung, läßt 35 min bei Raumtemperatur stehen und mißt dann in einem Colorimeter mit Filter von 550 mμ. A. Kurtenacker.

Zur Isolierung der Alkaloide aus ihren Salzlösungen benutzt S. Ch. Babič[2] die Elektrolysemethode, wodurch die Verwendung von Alkali und organischen

[1] J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 991 (1951) [Japanisch mit engl. Zus.fass.].
[2] Ž. anal. Chim. **6**, 234 (1951) [Russisch].

Lösungsmitteln entfällt. Die Abscheidung der meisten Alkaloide aus 1%igen Lösungen erfolgt an der Kathode in kristalliner Form 1—10 min nach Einschaltung des Stromes. Die Methode kann zur qualitativen und zur quantitativen Bestimmung dienen. Die Versuche wurden durchgeführt mit salpetersauren Salzen von *Strychnin* und *Brucin*, mit salzsauren Salzen von *Morphin*, *Methylmorphin*, *Äthylmorphin*, *Diacetylmorphin*, *Cocain*, *Chinin*, *Emetin*, *Lobelin*, *Salsolin* und *Ephedrin*, mit Hydrobromiden von *Chomatropin* und *Scopolamin*, mit schwefelsaurem *Atropin* und essigsaurem *Narcotin*. Es wurden 1—0,001%ige Salzlösungen hergestellt. Zur Bestimmung werden 10 ml Lösung genommen. Man kann mit Platin-, Stahl-, Kohle- und Aluminiumelektroden arbeiten. Die Elektrodenoberfläche beträgt 150 cm², die Entfernung 30 mm. Das abgeschiedene Alkaloid wird mit Wasser gewaschen und durch spezifische Reaktionen und Schmelzpunkt identifiziert. Methyl- und Äthylmorphin werden wegen ihrer guten Löslichkeit in Wasser elektrolytisch nicht abgeschieden. Zur quantitativen Bestimmung werden eine Aluminiumanode und eine Stahlkathode verwendet. Die Abscheidung der Alkaloide auf diesen Elektroden erfolgt bei niedrigerer Spannung als auf anderen Elektroden, wodurch eine Zersetzung der Verbindungen nicht eintreten kann. Die abgeschiedenen Alkaloide werden mit Wasser gewaschen und volumetrisch bestimmt. Die Geschwindigkeit der Alkaloidabtrennung ist abhängig von der Spannung und kann durch Zusätze von NaCl zu der Elektrolyselösung 4—5mal erhöht werden. So werden bei 10 V 71,07 mg Morphin in 240 min, bei 25 V 70,33 mg in 60 min gefällt. Salpetersaures Brucin wird aus 10 g 1%iger Lösung bei 45 V in 30 min abgeschieden, Salsolin bei 25 V in 30 min. Eine vollständige Abscheidung von Ephedrin dauert bei 45 V 2,5 Std, von Atropin bei 25 V 4 Std. A. Trofimow.

Die Bestimmung des Nicotinanteils am Gesamtalkaloidgehalt des Tabaks nach den konventionellen Methoden ergibt uneinheitliche Ergebnisse. Wird Nicotin mit 1 ml 30%iger Natronlauge und 1 g NaCl in 2 ml Salzsäure (1:4) der Dampfdestillation unterworfen und nach der U.V.-Methode von Willits u. Mitarb.[1] bestimmt, so sind die Werte größer als bei Destillation und Fällung des Nicotins im aliquoten Teil des zu 250 ml aufgefüllten Destillats mit 1 ml 12%iger Silicowolframsäure, sofern Nornicotin anwesend ist. Die Ursache hierfür liegt in der höheren Löslichkeit des Nornicotin-Silicowolframats. Die Filtration des mit Siliciumwolframsäure gefällten Destillats erfolgt nach Erhitzen des Niederschlages auf dem Wasserbad, Abkühlen und Aufbewahren im Eisschrank bei 7° C über Nacht. Nach dieser offiziellen Methode[2] soll nur das Nicotin im Niederschlag verbleiben. Dies kann jedoch R. N. Jeffrey[3] nicht bestätigen. Desgleichen ergab der Nornicotingehalt bei Destillation mit starken Hydroxyden höhere Werte als mit schwachen, obwohl Nornicotin durch schwache Basen (MgO) zum Teil auch überdestilliert. Eine unbekannte Substanz des Tabaks wird durch Trocknen und Lagern des Tabaks flüchtig und verändert den Alkaloidgehalt, wenn er nach den bisher üblichen Methoden ermittelt wird. Dies trifft aber nicht zu bei Destillation mit schwachen Basen und bei Anwendung von Extraktionsmethoden, wie sie W. W. Garner[4], W. W. Garner, C. W. Bacon, J. D. Bowling und D. E. Brown[5] vorgeschlagen haben (Petroläther). W. Grütz.

---

[1] Willits, C. O., M. L. Swain, J. A. Connelly und B. A. Brice, Analyt. Chemistry **22**, 430 (1950); vgl. diese Z. **134**, 310 (1951/52).

[2] Methods of Analysis A.O.A.C. 7th. Ed. 1950.

[3] J. Assoc. Off. agricult. Chemists **34**, 843 (1951). Bureau of Plant Industry, Soils, and Agricultural Engineering U.S. Dept. of Agricult.

[4] U.S.D.A., Bur. Plant. Ind. Bull. 102 (1907).

[5] U.S.D.A., Tech. Bull. **414** (1934).

Zur quantitativen Bestimmung von Nornicotin verwenden L. Feinstein und E. T. McCabe[1] eine Violettfärbung, welche beim Zusammenbringen von Nornicotin mit Diisopropylketon, p-Oxybenzoesäure und 1,3-Diketohydrinden in Aceton entsteht. — Eichkurve und Bestimmung: Man löst 0,0400 g Nornicotin in 500 ml Aceton, verdünnt davon, soweit nötig, 2, 3, 4 und 5 ml mit Aceton auf 5 ml, fügt jeweils 15 ml Diisopropylketon, 2 ml p-Oxybenzoesäure-Lösung (2 g auf 100 ml in Diisopropylketon) und 2 ml 1,3-Diketohydrinden-Lösung (0,3 g auf 100 ml in Diisopropylketon) zu, mischt und läßt 60 min im Dunkeln stehen. Man photometriert mit Filter 54 (Klett-Summerson-Colorimeter).

Natürliches und synthetisches Nornicotin ergeben gleiche Werte, während Nicotin und Anabasin kaum mehr Färbung ergeben als der Leerwert.

Für eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von einigen Tropinalkaloiden benutzen F. Durick, J. St. King jr., P. A. Ware und G. Cronheim[2] die Eigenschaft von Bromkresolpurpur (und anderen sauren Farbstoffen), mit Alkaloiden salzartige, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen einzugehen, die man abtrennen und deren Farbkomponente man nach Zerlegung mit Alkali colorimetrisch bestimmen kann. Reagenzien: Phosphatpuffer, p_H 5,3: Man löst 19,0 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und 1 g Na_2HPO_4 in Wasser und verdünnt auf 500 ml. Farbstofflösung: 0,200 g Bromkresolpurpur löst man in 15 ml Wasser und 3,2 ml 0,1 n Natronlauge und verdünnt auf 250 ml. — Ausführung: Im Scheidetrichter mischt man 5 ml Phosphatpuffer mit 5 ml Farbstofflösung und 10 ml Untersuchungslösung, die 0,1—2,0 mg Alkaloid enthalten soll, und schüttelt die Mischung 2mal mit je 50 ml Benzol aus. Von den vereinigten, durch Zentrifugieren von Wassertröpfchen befreiten Benzolauszügen werden 80 ml 2mal mit je 10 ml 0,05 n Natronlauge ausgeschüttelt, die vereinigten Laugenauszüge auf genau 25 ml gebracht und, nötigenfalls nach Filtrieren durch Watte, im Colorimeter gemessen. Man vergleicht mit einer auf gleiche Weise hergestellten Eichkurve. Die entstandene Färbung ist hitzebeständig und gibt über 2 Std konstante Werte. Diese Methode gilt für die reinen Alkaloide *Atropin*, *Homatropin*, *Hyoscyamin*, weniger gut für *Scopolamin*. Drogenauszüge müssen vorher, z. B. nach der U.S.P.-Methode, gereinigt werden. Fehlerbreite ± 5%. W. Hennig.

Zur Bestimmung von Atropin in Pflanzenmaterial benutzt A. Romeike[3] die von K. Meyer[4] zur Bestimmung des Lupanins entwickelte Methode. Das Verfahren beruht darauf, daß Atropin mit Silicomolybdänsäure eine schwer lösliche Fällung gibt, die bei konstanten Bedingungen von konstanter Zusammensetzung ist und nach Reduktion durch ammoniakalische Natriumsulfitlösung als Molybdänblau eine quantitative photometrische Bestimmung des Alkaloids gestattet.

Arbeitsweise: Vegetative Teile von Datura, Atropa usw. werden nach Bestimmung des Frischgewichts im Trockenschrank bei 60—70° C getrocknet und im Porzellanmörser zerrieben. Das erhaltene Pulver wird mit 5%igem Ammoniak durchfeuchtet und im Soxhlet mehrere Stunden mit Chloroform extrahiert. Samen werden vorher 2 Std im Soxhlet mit Petroläther entfettet. Der Chloroformauszug wird auf 15—20 ml eingeengt und zweimal mit je 5 ml 0,4%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Bei sehr kleinen Atropinmengen nimmt man nur 5 ml Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung wird das Alkaloid mit einer 1,7%igen Lösung von silicomolybdänsaurem Natrium

[1] Analyt. Chemistry **23**, 924 (1951). U.S.-Dept. of Agriculture, Beltsville, Md.

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **39**, 680 (1951).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **91**, 80 (1952). Inst. f. Kulturpflanzen-Forsch. d. Deutschen Akad. d. Wiss. Gatersleben, Krs. Quedlinburg.

[4] Landw. Jb. **91**, 418 (1941).

gefällt. Man läßt den Niederschlag 12 Std absetzen, saugt mit einem Glasfilterstäbchen G_4 die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht nacheinander mit 3, 2 und 1 ml einer Waschflüssigkeit nach, bestehend aus einer 0,5%ig HCl und 1%ig NaCl enthaltenden wäßrigen Lösung. Dann löst man den Niederschlag in 1—2 ml Reduktionslösung (0,5% Glykokoll, 1,5% Natriumsulfit, 15% Wasser, 83% Ammoniak [0,5%ig]). Nach 1 Std wird die blaue Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und die Extinktion im PULFRICH-Photometer (Filter S 72) gemessen. Die zugehörige Alkaloidmenge wird einer Eichkurve entnommen. Der günstigste Meßbereich liegt zwischen 61 und 40% Lichtdurchlässigkeit, die Empfindlichkeitsgrenze der Methode bei 7,7 mg Atropin/100 ml Lösungsmittel. H. SPERLICH.

Die Untersuchung des Chinins auf Nebenalkaloide wird von R. MIDDELDORF und W. MONTIGNY[1] mit dem Ziele durchgeführt, für das DAB. 7. eine einfache, aber ausreichend genaue und für die pharmazeutische Praxis und Kontrolle geeignete Reinheitsprüfung herauszufinden. Verf. vergleichen experimentell die Empfindlichkeit der in den neueren Arzneibüchern angegebenen Methoden und kommen, in Anlehnung an die Ph. Danica, zu folgendem Vorschlag: Man löst 0,5 g Chinin sulf. (mit 2 Mol H_2O!) unter Kochen in 20 ml Wasser, kühlt die Lösung durch kräftiges Schütteln unter fließendem Wasser rasch ab und hält nach Zusatz von 2,5 g Kaliumsulfat unter häufigem Schütteln $^1/_2$ Std im Wasserbad auf 19—21° C, filtriert durch einen Wattebausch und versetzt 10 ml des klaren Filtrates mit x ml Wasser und einem Tropfen Natronlauge. Weder sofort noch innerhalb 10 min darf eine Trübung oder ein Niederschlag entstehen. — Bei $x = 4$—4,5 steht die Methode mit den Anforderungen der neueren Arzneibücher im Einklang. W. HENNIG.

Zur Bestimmung von Hydrastin in Hydrastis canadensis haben E. BROCHMANN-HAUSSEN und J. A. EVERS[2] eine neue fluorometrische Methode ausgearbeitet. Sie beruht auf der Oxydation des Hydrastins zu dem intensiv fluorescierenden Hydrastinin und ist daher spezifischer als die bisher bekannten Verfahren, bei denen lediglich der Gesamtgehalt der Droge an Hydrastin und Canadin (l-Dihydroberberin) bestimmt wird. Die Arbeitsvorschrift lautet: *Aufstellung der Eichkurve*: 50 mg reines Hydrastin werden in etwa 0,1 n H_2SO_4 gelöst und damit auf 250 ml aufgefüllt. Durch Verdünnen abgemessener Teile dieser Stammlösung mit 0,1 n H_2SO_4 werden Standardlösungen bereitet, die zwischen 0 und 6 mg Hydrastin in 100 ml enthalten. 5 ml einer solchen Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml HNO_3 (D 1,30) gemischt und 30 min in ein Wasserbad von 50° C gestellt. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser aufgefüllt. 10 ml der Lösung werden mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt, und die Fluorescenz dieser Lösung wird gemessen. Da Hydrastin durch UV-Licht allmählich zersetzt wird, sind nur die ersten Ablesungen zu verwerten. Sämtliche Messungen müssen bei der gleichen Temperatur vorgenommen werden. Das Meßinstrument wird auf eine solche Empfindlichkeit eingestellt, daß eine Lösung von Chininsulfat in 0,1 n H_2SO_4 ($3{,}6 \cdot 10^{-4}$ mg/ml) einen Wert von 50 Skalenteilen ergibt. *Bestimmung von Hydrastin in Hydrastis canadensis:* In einen 100 ml-ERLENMEYER-Kolben werden 0,400 g feingepulverte Hydrastiswurzel und 20 ml peroxydfreier Äther gegeben. Der Kolben wird mit einem dicht schließenden Korkstopfen verschlossen und 2 min lang geschüttelt. Dann wird 1 ml Ammoniak zugesetzt und die Mischung 30 min mechanisch geschüttelt. 25 ml des Ätherextrakts werden in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und der Äther auf dem Dampfbad fast völlig entfernt. Man gibt 10 ml frischen Äther

[1] Pharmazie **6**, 94 (1951).

[2] J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Scient. Ed., **40**, 620 (1951). University of California, College of Pharmacy, San Francisco.

hinzu und dampft bis auf etwa 2 ml ab. Schließlich werden 10—15 ml 0,1 n H_2SO_3 zugesetzt und der Äther vollständig entfernt. Nach dem Abkühlen wird mit 0,1 n H_2SO_4 auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden wie oben beschrieben oxydiert. Aus dem Fluorescenzwert wird mittels der Eichkurve der Hydrastingehalt ermittelt. Dauer der Bestimmung: 1½ Std. H. Sperlich.

Die Deckertsche Methode der Morphinbestimmung[1] wurde von P. Seifert und G. Jankowitz[2] verbessert. Es wird gefunden, daß Supronal, Dicodid, Phenacetin, Veronal und Polamidon bei der Originalmethode stören, daß aber eine weitere Reinigung des Morphinextraktes möglich ist, weil die Morphinbase sich nur wenig in Äther, dagegen leicht in Essigester löst. Wird der Extrakt einmal bei saurer, einmal bei bicarbonatalkalischer Reaktion mit Äther ausgeschüttelt, so gehen nur 6,7% Alkaloid verloren. Im Ganzen werden 60% einer zugesetzten Morphinmenge wiedergefunden. Bei dieser Reigung stören die oben genannten Stoffe und auch früher schon bekannte nicht mehr. Man kann anschließend die nephelometrische Bestimmung mit Na-Vanadat duchführen. K. Hinsberg.

Zur colorimetrischen Morphinbestimmung ändern J. S. N. Cramer und J. G. Voerman[3] die auf der oxydierenden Wirkung der Jodsäure beruhende quantitative Methode von Guarino[4] durch Anwendung von Nickelsulfat an Stelle von Eisen(III)-chlorid ab. *Methode:* In einem 50 ml-Meßkolben werden 2—8 mg Morphin oder eine entsprechende Menge morphinhaltiger Extrakte in 15 ml Wasser gelöst, danach fügt man 15 ml 0,1 n Salzsäure und 2 ml 5%ige Jodsäurelösung zu, versetzt nach 2 min Stehen mit 5 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung und füllt mit einer 5%igen Ammoniumcarbonatlösung auf 50 ml auf. Nach 30 min Stehen wird 1 ml 1%ige Nickelsulfatlösung zugegeben und nach weiteren 90 min Stehen mißt man im Photometer mit Rotfilter die Lichtdurchlässigkeit. Als Leerwert dient eine Lösung, die man in gleicher Weise herstellt, jedoch die Jodsäurelösung durch 2 ml Wasser ersetzt.

Die colorimetrische Bestimmung von Morphin und Diamorphin nach dem Britischen Pharmazeutischen Codex wird von R. L. Stephens[5] auf Grund eingehender Untersuchungen abgeändert. Die Bestimmung beruht auf der Messung der mit Nitrit erhaltenen Farbe. Es zeigte sich, daß die Resultate verbessert werden, wenn man die Nitritreaktion in phosphorsaurer (oder oxalsaurer) statt in salzsaurer Lösung durchführt. Die Farbintensität ist dann weniger abhängig von der Säuremenge und die Farbe ist beständiger. Man arbeitet wie folgt: Man extrahiert gemäß Britischem Pharmazeutischen Codex 10 ml Linctus Diamorphine, hydrolisiert mit 5 ml verdünnter Salzsäure und füllt auf 100 ml auf. Man puffert 10 ml hiervon mit 0,3 g $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$ und 6 ml 10%iger Phosphorsäure, fügt 4 ml Wasser und 8 ml 1%iger Natriumnitritlösung zu, läßt 15 min bei 16—18° stehen und mißt nach Zugabe von 12 ml 10%igem Ammoniak die Extinktion, wobei der Leerwert ohne Nitritzugabe gemessen wird. Die Eichkurve wird mit Lösungen von 0,1—1 mg Morphin (als wasserfrei berechnet) in analoger Weise — ohne Hydrolyse — hergestellt. Benutzt wurde ein Spekker-Absorptiometer mit Filter H 503 oder Ilford 601 (violett).

---

[1] Deckert, W., diese Z. **112**, 241 (1938); vgl. auch E. Vidic, diese Z. **135**, 454 (1952).

[2] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214**, 197 (1952).

[3] Acta pharmac. internat. **1**, 219 (1950). Rijks Inst. v. de Volksgezondheid, Utrecht.

[4] Boll. soc. ital. biol. sper. **22**, 1231 (1946); Ref. Chem. Abstr. **41**, 6369 (1947).

[5] J. of Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 815 (1951).

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Colchicin hat J. S. King jr.[1] entwickelt. Sie beruht auf der Umwandlung von Colchicin in Colchicein durch Säurehydrolyse und Messung der mit Eisen(III)-chlorid entstehenden Grünfärbung bei 470 mμ. *Reagenzien* a) Eisen(III)-chlorid, 5%ige Lösung in n Salzsäure, b) Colchicin: Man behandelt eine Lösung in Chloroform mit Norit A, filtriert, fügt das gleiche Volumen Äther zu und fällt mit Petroleumbenzin. Fp. 153 –155°C nach 3 Std Trocknen bei 103°C.

Zur Herstellung einer Eichkurve löst man in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben 2,5 mg reines Alkaloid in 25 ml n Salzsäure und erwärmt mit aufgesetztem Trichter 1 Std auf dem Dampfbad. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur bringt man das Volumen mit n Salzsäure genau auf 25 ml. Abgemessene, bis 0,5 mg enthaltende Mengen dieser Lösung verdünnt man mit n Salzsäure auf 5 ml, fügt jeweils 0,1 ml der 5%igen Eisen(III)-chlorid-Lösung zu, mischt und mißt im Colorimeter bei 470 mμ. Bis zu 0,5 mg gilt das Beersche Gesetz. Die Farbe ist sehr beständig. Die Bestimmung von unbekannten Colchicinmengen erfolgt auf gleiche Weise nach Entfernung störender Stoffe. In einem Arzneimittel war die Bestimmung von 0,65 mg Colchicin neben 2,0 g Natriumsalicylat, 2,0 g Natriumjodid und 0,32 g Natrium kakodylat folgendermaßen möglich: Man fügt zu 20 ml Lösung soviel n Salzsäure, daß Salicylsäure gerade auszufallen beginnt ($p_H = 4{,}2$), verdünnt mit Wasser auf 40 ml und schüttelt die Lösung mit 3 mal 30 ml Chloroform aus. Aus den vereinigten Chloroformauszügen entfernt man Jodid und Kakodylat durch Schütteln mit 2 mal 10 ml Wasser, verdampft auf dem Dampfbad im 125 ml-Erlenmeyer-Kolben zur Trockene, fügt 18 ml n Salzsäure zu und kühlt nach einstündiger Hydrolyse auf 0°C ab, filtriert von der ausgeschiedenen Salicylsäure ab und bringt unter Nachwaschen mit n Salzsäure das Filtrat auf genau 20 ml. Bei diesem p_H-Wert und dieser Konzentration ist die violette Eisensalicylatfärbung bei 470 mμ nur 0,04 und stört nicht. Chloroformlösliche Phenole und Enole können die Reaktion stören, wurden aber bisher in Zubereitungen nicht beobachtet. Dagegen ist vor der Bestimmung auf eine mögliche Verunreinigung durch Colchicein zu prüfen.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Dimethyltubocurarin und Tubocurarin von R. V. Swann[2] beruht auf der Tatsache, daß Tubocurarin (TC) noch zwei phenolische Hydroxylgruppen enthält und dadurch in alkalischer Lösung ein anderes Spektrum liefert, als in neutraler oder saurer Lösung, während diese Hydroxylgruppen in dem hieraus gewonnenen Dimethyltubocurarin (DTC) methyliert sind, und sich dessen Spektrum bei verschiedenen p_H-Werten nicht ändert. Das Adsorptionsmaximum für TC-chlorid in 0,1 n Natronlauge liegt bei 292 mμ und das für DTC-jodid bei 280 mμ, E_{292} (= $E^{1cm}_{1\%}$ bei 292 mμ) beträgt für TC-chlorid 160, für DTC-jodid 20 bzw. 171 und 18,4 für die wasserfreien Verbindungen.

Methode: Man löst warm 70 mg (der Salze) in Wasser, bringt nach Abkühlen unter Zusatz von 20 ml n Natronlauge auf 200 ml, und mißt die optische Dichte gegen 0,1 n Natronlauge als Leerwert bei 292 mμ im Spektrometer. Darauf bestimmt man den Wassergehalt der Probe nach der Karl-Fischer-Methode[3] und vergleicht mit einer Eichkurve, die man auf die gleiche Weise mit Mischungen von 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 und 6,0% wasserfreiem TC-chlorid in wasserfreiem DTC-jodid hergestellt hat. W. Hennig.

---

[1] J. Amer. Pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 424 (1951).
[2] J. of Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 843 (1951).
[3] Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936).

Eine verbesserte Methode zur quantitativen Bestimmung des Solanin-t, des Glucoalkaloids der Kartoffelpflanze, teilt W. Arnold[1] mit. Er verfährt folgendermaßen: Aus der Kartoffelsubstanz (Keime, Schalen usw.) wird sogenanntes Rohsolanin eliminiert und sein Gehalt an Solanin nach der verbesserten Methode von Pfannkuch[2] mittels Marquis-Reagens (Formaldehyd-Schwefelsäure-Lösung) colorimetrisch unter Zuhilfenahme einer Vergleichslösung, die reines Solanin enthält, bestimmt. Die genauesten Ergebnisse werden mit einer 10—15 mg% enthaltenden Lösung erreicht: *Gang der Analyse:* Die zu untersuchende Kartoffelsubstanz oder das Handelserzeugnis wird bei 50- 60° C möglichst im Vakuumtrockenschrank getrocknet und dann gepulvert. Dann werden 2mal gleiche Mengen (~ 100 g) des Pulvers mit etwas Wasser sorgfältig angerührt. Mit 1—2%iger Essigsäure läßt man den Brei im 1 l-Meßkolben bei 50° C unter öfterem Umrühren über Nacht stehen, füllt mit der Essigsäure zur Marke auf, zentrifugiert vom Pulver ab, mißt die Flüssigkeitsmenge, macht ammoniakalisch, läßt wieder bei 50° stehen, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag 3mal mit 1%igem Ammoniakwasser. Dann wird im Vakuum bei 50—60° getrocknet und eine Probe nach Alberti[3] qualitativ auf Solanin geprüft. Bei Anwesenheit (deutliche Violettfärbung) werden ~20 mg des Rückstandes der 2. Probe, genau gewogen, in wenig 80%iger Essigsäure gelöst und quantitativ mit Wasser in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt. Die Menge der Einwaage ergibt sich aus dem etwa 40% betragenden Gehalt des Rohsolanins an Verunreinigungen, um eine Lösung von etwa 10—15 mg% zu erhalten. Man gibt 10 ml verdünnte Schwefelsäure (1+3) zu und erwärmt 5 min im gerade siedenden Wasserbad. Dann wird abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man vermischt 2,5 ml dieser Lösung in einem 50 ml-Erlenmeyer unter Eiskühlung mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure (1,84), gibt unter weiterem Kühlen 2,5 ml etwa 1%iger Formalin-Lösung zu, mißt nach etwa 1 Std die Farbintensität und entnimmt den Solaningehalt einer Eichkurve. Die im Ammoniakwasser gelöst gebliebene Solaninmenge (2,5 mg%) muß dem Ergebnis zugerechnet werden. Will man den Solaningehalt nur annähernd bestimmen, wird der getrocknete Rückstand auf einem Uhrglas gewogen. Etwa 40—50% des Gewichtes müssen als Verunreinigung abgezogen werden. K. H. Lichtenberger.

Eine neue Reaktion von Benadryl hat L. Molle[4] beobachtet. Fügt man zu einigen mg Benadryl 2 ml eines Gemisches von 96% konz. Schwefelsäure und 10% konz. Salpetersäure und schüttelt leicht um, so entsteht eine rotviolette, langsam in gelb übergehende Färbung. Gibt man nach 1 min Stehen tropfenweise unter Schütteln und Abkühlen 10 ml dest. Wasser zu, so wird beim ersten Tropfen die rotviolette Farbe intensiver und geht nach Maßgabe der Verdünnung in gelborange über, während sich die Flüssigkeit trübt, und wird schließlich violettrosa. Gibt man jetzt etwas Chloroform zu und schüttelt kräftig um, so färbt sich das Chloroform violett, die wäßrige Phase wird farblos. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel erhält man folgende Färbungen: Benzol: violett, Essigester: violett, Tetrachlorkohlenstoff: gelb, sehr schwach, ebenso Äther, Petroläther: gelb und Amylalkohol: orangegelb. Schüttelt man die abgetrennte Chloroformlösung mit einigen ml Natronlauge, so wird das Lösungsmittel farblos, die alkalische Lösung aber orangerot. Macht man wieder konz. schwefelsauer, so nimmt das Chloroform wieder eine Violettfärbung an. Verfasser erklärt die Reaktion als Hydrolyse unter Bildung von Benzhydrol, welches sodann in einen Diphenylmethanfarbstoff übergeht, denn

[1] Pharmazie **5**, 490 (1950).
[2] Biochem. Z. **295**, 94.
[3] Z. Unters. d. Lebensm. **64**, 260 (1932).
[4] J. Pharmacie Belg. N.S. **5**, 339 (1950). Université Libre de Bruxelles.

unter gleichen Bedingungen zeigt Benzhydrol dieselben Färbungen. Die anderen Antihistaminika wie Pyribenzamin, Neoantergan, Antistin und Histaphen ergeben keine derartige Reaktion.

Analytisches über Persedon berichtet W. Lang[1]. Das neuartige Schlafmittel 3,3-Diäthyl-2,4-dioxotetrahydropyridin (Hoffmann- La Roche AG.) zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit den Barbitalen und Hydantoinen und gibt daher die vermutlich auf der -CO-NH-Gruppierung beruhenden Reaktionen, wie positiven Ausfall der Kobaltreaktion nach Parri-Zwikker, sowie mit Millons Reagens, Denigès Reagens und, falls die Persedonlösung nicht zu verdünnt vorliegt, mit Mercurinitratlösung. Persedon gibt ähnlich vielen N-substituierten Barbitalen und Hydantoinen keine Färbung mit dem Kupferpyridinreagens nach Zwikker, kann jedoch durch die äußerst charakteristische Fluorescenz (noch bis 10^{-7} sichtbar) von diesen unterschieden werden. Das in verdünntem Alkohol gelöste Persedon fluoresciert im UV-Licht nach Alkalizugabe bis zur deutlich alkalischen Reaktion intensiv hellblau. Persedon ist in Wasser verhältnismäßig leicht, in Säure und Lauge sehr leicht löslich, p_H der wäßrigen Lösung 5,6—5,7, schwer löslich in Benzol und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Verteilungskoeffizient Wasser/Äther bzw. Wasser Chloroform wenig kleiner als 1, daher ist Persedon sehr schwer quantitativ ausschüttelbar. Zur Isolierung extrahiert man am besten mit Äther im Perforationsapparat (von 0,2 g Persedon in 250 ml Wasser wurden nach 30 min 71,9%, nach 60 min 89,5% und nach 90 min 99% im Extrakt ermittelt). Pers. ist zwar wasserdampfflüchtig, jedoch auf diesem Weg nicht quantitativ isolierbar. Im Stas-Otto-Gang wird es auf Grund seiner Löslichkeit, besonders bei Fehlen eines Perforationsapparates leicht mitgeschleppt und kann sich in der alkalischen, ammoniakalischen bzw. bicarbonatalkalischen Ausschüttelung finden. Orientierende Vorproben auf Persedon: 1. Bei *Oxydation* mit alkal. $KMnO_4$-Lösung erfolgt augenblicklich Grünfärbung, die jedoch auch von einigen ungesättigten Barbitalen gegeben wird. 2. Mit *Natronlauge* längere Zeit erhitzt, entwickelt es stechend aromatische, ammoniakhaltige Dämpfe (Nesslers Reagens). Ähnlich reagieren Barbitale und Hydantoine. 3. Nesslers-*Reagens* wird beim Erwärmen mit natronalkalischer Persedonlösung grau gefärbt. Kocht man Persedonlösung erst mit Natronlauge und fügt dann Nesslers Reagens zu, so erfolgt Gelbfärbung. 4. Von den *Alkaloidfällungsmitteln* erzeugen nur Jodjodkaliumlösung und Dragendorffs Reagens in konzentrierten P.-Lösungen Niederschläge, die schon bei schwacher Verdünnung ausbleiben. 5. Persedon kann durch einige charakteristische Fällungen mit Schwermetalljodiden erkannt und von Barbitalen unterschieden werden. Es sind: der *Wismutjodidkomplex*, hexagonale gleichmäßige Sechsecke von schwach hellbrauner Farbe und eigenartiger Innenzeichnung, bildet sich leicht beim Erwärmen des Reagens mit einigen Kriställchen Persedon; der *Kupferjodidkomplex* zeigt schwarze würfelförmige Kristalle, die oft gelb gefeldert sind, neben rein gelben quadratischen Kristallen. Der *Eisenjodidkomplex* entsteht, wenn man das Präparat solange erwärmt, bis sich das gesamte zugesetzte Persedon in dem Reagenstropfen gelöst hat, ebenfalls in schwarzen Würfeln neben graugefärbten balkenförmigen Kristallen mit charakteristischer Diagonalzeichnung. *Mikrophysikalische Konstanten:* Sublimationsbeginn bei 75° C, stärker bei 85—87° C in Tröpfchen, die eisblumenartig erstarren. Fp. (Koflerblock) 89—90° C, gelegentlich 85° C, Eutektikum mit Azobenzol 59—60° C, mit Benzil 68° C.

W. Hennig.

Der Marfanil-Prontalbin-Puder der Fa. Bayer läßt sich, wie R. Opfer-Schaum[2] berichtet, in wenigen Minuten durch Feststellung der eutektischen Temperatur

[1] Arzneimittel-Forsch. **1**, 314 (1951). Lab. d. Katharinenhosp.-Apoth., Stuttgart.
[2] Pharm. Zentralhalle Dtschld. **90**, 364 (1951).

(145° C) unter dem Mikroskop und durch mikroskopische Beobachtung der Schmelze (bei 165° C lagen nur noch Talkreste ungeschmolzen vor) eindeutig kennzeichnen. Zur Sicherung der Identifizierung ist auch die Durchführung der Bestimmung als Mischprobe möglich. — Verfälschungen mit organischen Stoffen erniedrigen den Smp., solche mit Talk oder anderen anorganischen Stoffen sind durch mikroskopische Beobachtung zu erkennen. A. Herrmann.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Den Einfluß von Methanol auf die Blutalkoholbestimmung nach Widmark untersuchen P. Seifert und H. Leyers[1]. Nach ihren Feststellungen wird Methanol im Blut bedeutend langsamer abgebaut und langsamer von Dichromat-Schwefelsäure oxydiert, besitzt andererseits aber ein größeres Reduktionsvermögen als Äthanol, weshalb es sich empfiehlt, die Kaliumdichromatkonzentration der Chromschwefelsäure von 0,1 auf 0,25 g/100 ml zu erhöhen. Ist in einem Untersuchungsmaterial damit zu rechnen, daß neben Äthanol nennenswerte Mengen (über rel. 2%) Methanol vorhanden sind, dann kann man dies dadurch erkennen, daß man neben dem üblichen Oxydationsansatz (bei 60° C 2 Std) eine zweite Bestimmung bei derselben Temperatur 6 Std stehen läßt. Übersteigt der Unterschied beider Ergebnisse die normale Fehlergrenze der Widmark-Bestimmung, dann ist die Anwesenheit von Methanol wahrscheinlich und eine Methanolbestimmung nach Kolthoff-Denigès angezeigt. F. Neumann.

Die colorimetrische Bestimmung von Lipase und Esterase im menschlichen Serum haben A. M. Seligman und M. M. Nachlas[2] neuerdings geprüft. Durch die Esterase, welche in Leber, Niere, Blutserum und Pankreas vorkommt, werden hauptsächlich Ester mit Fettsäuren von kurzer Kohlenstoffatomzahl hydrolysiert, während durch die Lipase, welche fast ausschließlich in der Pankreas vorkommt, Ester von Fettsäuren langer Kohlenstoffkette angegriffen werden. Außerdem wird die Lipase durch Natriumtaurocholat aktiviert, die Esterase zum Teil sogar gehemmt. Die bisher verwendeten Substrate Tributyrin oder Tween (ein Polyglykolstearinester) oder Olivenöl geben keine sehr scharfen Resultate, und der Ansatz muß 24 Std bebrütet werden. Die Verf. verwenden als Substrat β-Naphthollaurinsäureester, der sowohl von Lipase wie von Esterase angegriffen wird. Das in Freiheit gesetzte β-Naphthol wird mit Tetraazo-o-dianisidin zu einem roten Farbstoff gekuppelt, der colorimetrisch bestimmt wird. Wenn man je einen Doppelansatz mit und ohne Zusatz von Natriumtaurocholat macht, kann der Esterase- und Lipasegehalt getrennt bestimmt werden. Wegen der Durchführung des Verfahrens im Einzelnen sei auf die Originalarbeit verwiesen. K. Hinsberg.

Die Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut nach A. Hijar-Ariño[3] beruht auf der Einwirkung des Fermentes Urease auf Harnstoff und Nachweis des gebildeten Ammoniaks mittels Nesslers Reagens. Es sind zahlreiche Variationen dieser Methode bereits beschrieben worden, wobei besonders unterschiedliche Temperaturen für die optimale Einwirkung des Fermentes angegeben sind. Verf. hält die Temperatur von 50°C bei einer Einwirkungszeit von 15 min für geeignet. Die Bestimmung wird colorimetrisch gegen eine Blindwertermittlung im Colorimeter nach Duboscq vorgenommen. Beide Bestimmungen müssen zur gleichen Zeit

[1] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214**, 124 (1952). Univ. Heidelberg.
[2] J. clin. Invest. **29**, 31 (1950).
[3] Laboratorio (Granada) **6**, 501 (1951). Facultad de Medicina de Zaragoza.

durchgeführt werden. Bei Vorhandensein von Penicillin im Blut kann die Urease-Methode nicht angewandt werden, da durch dieses Antibioticum eine Fermenthemmung eintritt. Für solche Fälle schlägt Verf. eine photocolorimetrische Methode vor. Man gibt in zwei Versuchsröhrchen eine kleine Menge pulverisierter Urease, fügt je 1 ml Wasser bzw. 1 ml Serum oder Plasma hinzu. Zu jedem Gemisch gibt man nun 0,5 ml einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat (8,9 g dieses Salzes werden in 1000 ml Wasser gelöst) und 1,5 ml Wasser. Beide Röhrchen erwärmt man während 15 min im Wasserbad auf 50°C und fügt zu jedem Versuch während dieser Zeit 5 ml Wasser und 1 ml 0,5 n Schwefelsäure, wenn man Serum oder Plasma angewendet hat, und $^2/_3$ n Säure, sofern man von Blut direkt ausgegangen ist. Dann wird 1 ml einer 5%igen Na-wolframatlösung bei Serum und Plasma bzw. 1 ml 10%iger Lösung bei Gesamtblut zugegeben, die beiden Röhrchen werden kräftig geschüttelt und nach 15 min zentrifugiert. Man kann auch die Enteiweißung mittels Zinksulfats vornehmen. Zu je 1 ml der klaren Flüssigkeit fügt man je 1 ml NESSLERS Reagens, um die beiden Lösungen gegen eine Standardlösung colorimetrisch zu vergleichen. Die Standardlösung wird erhalten, indem man 1,71 g Harnstoff in 1000 ml Wasser in der Wärme löst.

Für die gasvolumetrische Mikrobestimmung von Harnstoff nach der Hypobromitmethode empfiehlt P. HERNÁNDEZ-ANDUEZA[1] eine von ihm bereits 1947 entwickelte Mikrobürette, die als Ureometer verwandt wird, und womit sehr kleine Mengen des Trichloressigsäure-Filtrates zur Untersuchung benötigt werden. Die Fällung der Eiweißkörper wird mittels 12%iger Trichloressigsäurelösung vorgenommen und die notwendige Hypobromitlösung erhält man, wenn man 5,6 g NaBr und 1,6 g $NaBrO_3$ in 100 ml Wasser auflöst, zu 1 ml dieser Lösung 0,1 ml konz. Salzsäure und nach einiger Zeit 0,5 ml einer 40%igen Natriumhydroxydlösung zufügt. Man verwendet 1 ml Filtrat, entsprechend 0,5 ml *Blut*. Die erhaltenen Stickstoffwerte werden für Druckbereiche von 670—770 mm und für Temperaturen von 10—25° C in Tabellen angegeben. Die erhaltenen Werte für Harnstoff liegen innerhalb enger Fehlergrenzen. In gleicher Weise kann *Harnstoff im Harn* bestimmt werden. E. BAERTICH.

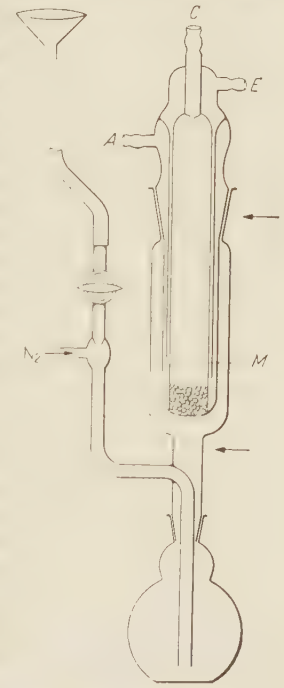


Abb. 1. Bis zur Marke *M* wird durch Rohr *C* die Bisulfitlösung in den Kühler hochgezogen. In Rohr *E* läuft das Kühlwasser ein, durch *A* wieder heraus. Die Pfeile bezeichnen die Haftstellen für die Stativklammern.

Zur Bestimmung der Milchsäure im Blut empfiehlt G. KOTTMEYER[2] die oxydimetrische Methode von F. LAUERSEN und H. WAHLLÄNDER[3] unter Abänderung der allgemein üblichen Apparatur von A. LIEB und M. K. ZACHERL[4, 5]. Die Milchsäure wird in üblicher Weise mit 0,005 n Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, der

[1] Laboratorio (Granada) **12**, 401 (1951). Inst. Prov. de Sanidad de La Coruña.
[2] Biochem. Z. **322**, 304 (1952). Sporthochschule Köln.
[3] Biochem. Z. **298**, 273 (1938).
[4] Z. physiol. Chem. **211**, 211 (1932); vgl. diese Z. **104**, 448 (1936).
[5] Siehe auch J. KOCH und G. BRETTHAUER, diese Z. **132**, 346 (1951).

gebildete Acetaldehyd im Stickstoffstrom abdestilliert und in einem besonderen „Hohlraumkühler" kondensiert, der gleichzeitig mit Glaskugeln gefüllt ist. 0,1%ige Natriumbisulfitlösung enthält und als Adsorptionsgefäß dient (Abb. 1. S. 309). Der Destillationskolben enthält 10 ml 10%ige Mangan(II)-sulfatlösung (in n H_2SO_4 gelöst) und 5 ml n H_2SO_4. Die Permanganatlösung läßt man erst nach 3—4 min langem Sieden zutropfen. (Alle 5—6 sec 1 Tropfen!) Die Destillation soll nach 16—18 min beendet sein und 0,9 mg Milchsäure erfassen. Das Destillat wird in einen Schliffkolben übergeführt, der als Vorlage 2 ml 0,1 n Jodlösung und 3 Tropfen 1%ige Stärkelösung enthält. Die überschüssige Jodmenge wird durch Bisulfit bis zu einer eben noch bleibenden Blaufärbung beseitigt. Nach Zugabe von überschüssiger 0,0033 n Jodlösung und 0,25 g Natriumhydrogencarbonat schüttelt man gut um und titriert nach 2 min mit 0,0033 n Arsenitlösung das unverbrauchte Jod zurück. 1 ml 0,0033 n Jodlösung entspricht 0,15 mg Milchsäure. J. Koch.

Zur direkten Bestimmung von Prolin und Oxyprolin in Proteinhydrolysaten sowie in Mischung mit anderen Aminosäuren wird die Reaktion mit Nitroprussidnatrium von W. R. Fearon und W. A. Boggust[1] beschrieben. Diese Reaktion beruht auf dem Nachweis von Acetaldehyd nach L. Lewin[2], wobei die zu prüfende Lösung mit Piperidin alkalisch gemacht wird und nach Zugabe von Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Acetaldehyd eine dunkelblaue Färbung auftritt. Pyrrolidin und Pyrrolidinderivate, einschließlich Prolin und Oxyprolin geben mit Acetaldehyd bei bestimmten p_H-Werten ebenfalls blaue Färbungen. Man gibt zu 5 ml der neutralen Lösung einen Tropfen einer 25%igen wäßrigen Aldollösung und stellt mittels Natriumtetraborat auf p_H 9.3 ein. Dann gibt man 2 Tropfen einer 1%igen Nitroprussidnatriumlösung hinzu und läßt bei Raumtemperatur stehen. Wenn Prolin oder Oxyprolin in Konzentrationen über 0,05% vorhanden sind, entwickelt sich innerhalb weniger Minuten der blaue Farbton. Sarkosin, in Konzentrationen über 0,5% reagiert ähnlich aber langsamer. Unhydrolysierte Proteine unterhalb einer Konzentration von 3% entwickeln Farbtöne, die zwischen blau und purpur liegen. Die Reaktion ist negativ bei Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Asparagin, Canavanin, Citrullin, Cystin, Glutaminsäure, Histidin, Leucin, Lysin, Methionin, Ornithin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin und Valin, ebenso bei Ammoniak, Amiden, Harnstoff, substituierten Harnstoffderivaten und Guanidinen, Kreatin, Kreatinin, Harnsäure, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Thiamin, Pyridoxin, p-Aminobenzoesäure, Riboflavin und Folsäure. Bei Lösungen, die eine stärkere Alkalität als p_H 10 besitzen, zeigen sekundäre Amine, Diäthylamine und nicht substituierte cyclische Amine, einschließlich Piperidin, dunkelblaue Farbtöne. Bei p_H-Werten über 10 wird die Reaktion gezeigt von Thiolen vom Typ R-SH (die rot-purpurnen Färbungen sind säurelabil) und Thioäthern vom Typ CH_3-S-CH_3 (keine Färbung in alkalischer Lösung). Hydrazine, Pyrrole und Indole entwickeln violette Färbungen, die in blau bei Zugabe von Säure umschlagen. Das Verhalten zahlreicher weiterer Substanzen ist in der Originalarbeit behandelt. E. Baertich.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Betain beschreiben H. G. Walker jr. und R. Erlandsen[3]. Sie haben gefunden, daß nach der Fällung mit einer sauren Reineckatlösung der Niederschlag mit Äther ohne Verlust ausgewaschen werden kann. Er läßt sich in verdünntem Aceton lösen, das Reineckat-Ion wird mit Silbernitrat gefällt, und im Filtrat kann Betainnitrat unmittelbar mit Alkalilauge und Methylrot als Indicator titriert werden. 1 Mol NaOH entspricht 1 Mol Betain.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 667 (1951). Dept. of Biochemistry Trinity College, Dublin.
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3388 (1899); vgl. diese Z. **40**, 45 (1901).
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1309 (1951). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif.

Die Autoren verwenden Mengen von 4—20 mg Betain in höchstens 10 ml. mit Salzsäure auf p_H 1 angesäuert, die bei 5° C mit einer gesättigten Lösung von Ammonium-Reineckat, ebenfalls auf p_H 1 eingestellt, gefällt werden. Nach $^3/_4$ Std wird so rasch als möglich auf einen Glasfiltertiegel abgesaugt, Fällungsgefäß und Filter werden in kleinen Portionen mit 30 ml Äther gewaschen und der Niederschlag wird dann in 10 ml 70%igem Aceton gelöst. Lösung und Waschflüssigkeit werden mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt, dann wird mit 10 ml etwa 0,1 n Silbernitratlösung gefällt, filtriert, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und die gesammelten Filtrate (40—45 ml) werden mit 0,02 n NaOH-Lösung gegen Methylrot titriert. Für Zuckerrübensaft ist eine vorherige Reinigung notwendig. Eine Probe wird mit 2—3% ihres Gewichtes an Calciumoxyd bei 60° C gefällt, filtriert und abgekühlt. 20 ml Filtrat werden mit konz. Salzsäure auf p_H 1 angesäuert, auf 25 ml aufgefüllt und wie oben beschrieben bestimmt. Es ist wichtig, die Fällung bei 5° C durchzuführen, weil sonst Verluste entstehen. Der Fehler wird mit 4% angegeben.

Zur spezifischen Bestimmung des Serumkreatinins vergleichen Z. Miller und B. F. Miller[1] zwei verschiedene Methoden und zwar die enzymatische Methode von Miller-Dubos, nach welcher die unspezifischen Chromogene nach enzymatischer Zerstörung des Kreatinins durch Mikroorganismen bestimmt werden. Als zweite Methode wird die von Borsook angewendet, bei welcher das Kreatinin durch Adsorption an Lloyds-Reagens von den unspezifischen Chromogenen getrennt wird. Die Versuche wurden in Phosphorwolframsäurefiltrat ausgeführt, was nach Ansicht der Autoren besser ist als die Enteiweißung mit Trichloressigsäure. Zwischen der enzymatischen und der Adsorptionsmethode besteht kein signifikanter Unterschied. Auch ohne Anwendung einer sogenannten spezifischen Methode sind die Kreatininwerte nicht wesentlich höher. Es wurde ferner gefunden, daß die Werte bei einer Enteiweißung 1:10 ungefähr 7% höher liegen als nach Enteiweißung 1:5.

Die Nitroprussidnatrium-Methode zur Bestimmung von Glutathion im Harn haben R. H. S. Thompson und D. Watson[2] modifiziert. Sie verwenden eine 0,05 n (1,5%ige) Lösung von Nitroprussid-Na in gesättigter Ammoniumsulfatlösung, die ungefähr eine Woche haltbar ist. 0,5 ml frisches Oxalat- oder Heparinblut wird mit 1,5 ml Wasser hämolysiert und nach 5 min mit 2 ml 10%iger Trichloressigsäure gefällt. 2 ml des klaren eiweißfreien Zentrifugats versetzt man in einem 10 ml-Mischzylinder mit festem Ammoniumsulfat, bis die Lösung gesättigt ist (etwa 1,4 g), füllt dann mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung auf 3 ml auf und gibt 0,5 ml 0,05 m Nitroprussidreagens und 0,7 ml 8 n NH_4OH zu. Man füllt schnell in die Photometerzelle und mißt nach 30 sec mit einem grünen Filter (604). Die Eichkurve wird mit bekannten Glutathionmengen angelegt. Sie gehorcht bis 100 μg pro Liter dem Beerschen Gesetz. Die Farbintensität nimmt aber sehr rasch ab, deshalb ist die Zeit von 30 sec genau einzuhalten. Bei Zusatzversuchen werden 93—99% wiedergefunden und im Vergleich mit der jodometrischen Methode findet man 0,7—6,7% weniger. In 2 Ausnahmefällen betrug der Fehler —12,5 bzw. —16,8%. Der Normalgehalt des Blutes beträgt 28—35 mg%, der Fehler, der durch Ketone hervorgerufen wird, ist zu vernachlässigen.

Eine einfache und haltbare Vergleichsfarblösung zur Blutzuckerbestimmung nach B. Mendel und P. L. Hoogland[3] ist von Kemp und Zuidweg[4] ausgearbeitet

[1] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **78**, 471 (1951). Massachusetts General Hospital, Boston.

[2] J. Clin. Path. **5**, 25 (1952). Guy's Hospital Medical School, London.

[3] Lancet **259**, 16 (1950).

[4] Acta physiol. et pharmacol. Neerl. (Amsterd.). Univ. Amsterdam.

worden. Nach MENDEL und HOAGLAND enteiweißt man 0,1 ml Blut durch 1,9 ml 5%ige Trichloressigsäure, die 0,1% Silbersulfat enthält, um die Chloride niederzuschlagen, die bei der Farbentwicklung stören. Dann wird mit 10 mg Tierkohle geschüttelt und 1 ml Filtrat mit 3 ml genau 95—96%iger H_2SO_4 $6^1/_2$ min im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Farbe bei 520 mμ gemessen. Da nicht überall ein Spektrophotometer zur Verfügung steht, suchten KEMP und ZUIDWEG nach einer passenden Farbenskala und fanden sie in einer Lösung von 187 mg Kobaltchlorid in 60 g Glycerin (spez. Gew. 1,26) und 2 ml Wasser, bei welcher das Absorptionsmaximum ebenfalls bei 520 mμ liegt und der Farbstärke einer 210 mg%igen Glucoselösung entspricht. Mit dieser Vergleichslösung ist eine schnelle und genaue Zuckerbestimmung möglich. K. HINSBERG.

Organische Phosphorsäureester in biologischem Material lassen sich nach R. S. BANDURSKI und B. AXELROD[1] durch zweidimensionale Papierchromatographie mit einem sauren und einem basischen Lösungsmittel trennen. Saures Lösungsmittel: Methanol-88%ige Ameisensäure-Wasser (80:15:5). Basisches Lösungsmittel: Methanol-Ammoniak (D0,9015)-Wasser (60:10:30). Reagens: 5 ml 60%ige Perchlorsäure + 25 ml einer Lösung von 4 g Ammoniummolybdat in 100 ml H_2O + 10 ml n-Salzsäure + 60 ml Wasser[2]. Papier: Schleicher & Schüll (amer.) Nr. 589. Phosphathaltiges Papier muß vorher mit dem sauren Lösungsmittel ausgewaschen werden. Methodik: Zur Chromatographie werden die freien Ester verwendet. Salze der Ester werden durch Schütteln der Lösung mit einem Kationen-Austauscher von den Metall-Ionen befreit. Die Chromatogramme werden auf die übliche Weise zuerst mit dem sauren und dann mit dem basischen Lösungsmittel entwickelt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Nach dem Besprühen mit dem Reagens erscheinen anorganische Phosphate sofort als gelbe Flecke. Das Papier wird dann 1 min bei 85° C getrocknet, wonach Glucose-l-phosphat als gelber oder blauer Fleck sichtbar wird. Dann wird es 10 min lang aus einer Entfernung von 10 cm mit UV-Licht bestrahlt. Alle organischen Phosphate erscheinen jetzt als blaue Flecke, während die anorganischen Phosphate gelb-grün werden. Eine andere Methode der Farbentwicklung besteht darin, das Papier 5 min auf 85° C zu erhitzen und 2 min in einen Autoklaven (8—10 pounds) zu geben. Das nunmehr blau gefärbte Papier wird jetzt mit Ammoniakdämpfen behandelt, wobei die blaue Farbe des Untergrunds verschwindet und nur das Phosphormolybdat-Blau zurückbleibt. H. SPERLICH.

Bei einer Nachprüfung der Reaktion von BIAL[3] mit Kupferzusatz in Anwendung auf das *Pregnandiol-Glucuronat* des Harnes kommen P. JARRIGE und R. HENRY[4] zu dem Schluß, daß diese Methode schnell, empfindlich und zuverlässig ist und weniger beschwerlich als die Naphthoresorcin-Reaktion. Selbst bei Einnahme von Menthol entstehen keine größeren Fehler, wenn der Niederschlag aus Aceton umgefällt wird. Borneol-Glucuronat stört. Die Harnextrakte enthalten einen Hemmstoff für die Reaktion, dessen Wirksamkeit berechnet werden kann. Bei Zusatzversuchen ergab sich gute Übereinstimmung. K. HINSBERG.

Vitamin A. *Die Genauigkeit der Dreipunktkorrektionsmethode bei der spektrophotometrischen Prüfung auf Vitamin A* wird von D. C. M. ADAMSON, W. F. EL-

[1] J. of Biol. Chem. **193**, 405 (1951). California Inst. of Technology, Pasadena, Calif., U.S. Dept. of Agric., Albany, California.

[2] C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD, Nature **164**, 1107 (1949).

[3] Vgl. diese Z. **42**, 798 (1903).

[4] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **32**, 1053 (1950).

VIDGE, N. T. GRIDGEMAN, E. H. HOPKINS, R. E. STUCKEY und R. T. TAYLOR[1] untersucht. Die Verf. wenden hierzu Korrektionsformeln zur Berücksichtigung der Lösungsmittel und die Methoden der Fehlerrechnung an und verwerten Bestimmungen, die unabhängig voneinander in sieben verschiedenen Laboratorien ausgeführt wurden. Hieraus ergeben sich Abweichungen, die innerhalb der verschiedenen Untersuchungsstellen $\pm$ 7,4% betragen.

Die vorstehende Arbeit wird von N. T. GRIDGEMAN[2] fortgeführt durch *Untersuchungen über die spektrophotometrische Prüfung auf Vitamin A durch geometrische Korrektion der Absorptionskurven.* Hierbei setzt sich der Verf. mit den Grundvoraussetzungen der Verfahren auseinander und berücksichtigt besonders die Eigenschaften der Lösungsmittel. Er kann ein Verfahren angeben, bei dem geometrisch über einen breiteren Wellenlängenbereich in den Absorptionskurven gemittelt wird, und erhält so befriedigende Resultate bei der Vitamin A-Bestimmung in Lebertran. J. VAN CALKER.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Riboflavin können nach M. Z. BARAKAT und N. BADRAN[3] die Farbreaktion nach DENIGÈS[4] (Orangerot) bzw. die Reaktion mit 10% wäßriger Silbernitratlösung (Ziegelrot) dienen. Die Reaktionen sind Imidreaktionen und werden daher auch von Saccharin oder Carbostyril gegeben[5]. Die Färbung mit dem DENIGÈS-Reagens wird unmittelbar bei Zimmertemperatur erhalten, die Intensität steht in guter Übereinstimmung mit dem BEERschen Gesetz und kann noch für den Nachweis von 40 μg Riboflavin angewandt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1 : 400000; die Färbung ist länger als 24 Std haltbar und nicht thermolabil. Die Reaktion kann auch in biologischen Flüssigkeiten zum Nachweis des Riboflavins dienen, da z. B. Aminosäuren, wie Glykokoll, Alanin und Iso-Leucin, nicht stören, ebensowenig stören Ascorbinsäure, Glucose, Lactose, Sucrose und Stärke, Harnstoff und Harnsäure, Aceton, Essigester und Acetessigester. Silbernitrat kann nur in neutraler Lösung zur Verwendung kommen, da zweibasische Säuren, wie Wein- oder Oxalsäure, und auch einbasische Säuren, wie Essigsäure, die Farbbildung hemmen. Die photoelektrische Messung wurde in einem Lumetron-Apparat unter Verwendung eines Gelbgrünfilters, 530 mμ, vorgenommen. Zur Kontrolle werden Analysen von einer Reihe pharmazeutischer Präparate auf ihren Gehalt an Riboflavin geprüft. E. BAERTICH.

Vitamin B_{12}. *Um die Cyanbestimmungsmethode von* BOXER *und* RICKARDS[6] *auf Vitamin B_{12} anwenden zu können*, muß zunächst das in dem Vitamin komplex gebundene Cyan freigesetzt werden. Dies gelingt nach weiteren Versuchen von G. E. BOXER und J. C. RICKARDS[7] durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei 100° C oder durch Belichtung mit sichtbarem Licht bei Raumtemperatur. Die

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 445 (1951). Glaxo Lab. Ltd., Greenford, Middlesex.

[2] Analyst. (Lond.) **76**, 449 (1951). Lever Broth. & Unilever Ltd., Food Res. Dept., Colworth House, Sharnbrook, Bedford.

[3] J. Pharmacy a. Pharmacol. **3**, 501 (1951). Faculty of Medicine Abbassia, Ibrahim Pasha El-Kebir Univ., Cairo, Egypt.

[4] Das Reagens wird hergestellt durch Lösen von 5 g HgO in der heißen Lösung, die durch Verdünnen von 20 ml konz. Schwefelsäure mit 100 ml Wasser erhalten wird.

[5] AULD, M.: J. Chem. Soc. **91**, 1045 (1907).

[6] Arch. of Biochem. **30**, 372 (1951); vgl. diese Z. **137**, 279 (1952).

[7] Arch. of Biochem. **30**, 382 (1951).

letzte Methode ist spezifischer und hat einen weiteren Anwendungsbereich. Andere Kobalamine werden durch Behandeln mit Cyanid in Vitamin B_{12} übergeführt und können dann auch nach der Belichtungsmethode spezifisch bestimmt werden. — *Reduktionsmethode.* 25 oder 50 ml der Probe mit 0,25—20 μg Vitamin B_{12} bringt man in einen Kolben, der mit Gaseinleitungsrohr und einem Destillierrohr versehen ist, das durch einen Rückflußkühler geht und zu dem mit 1 ml 0,1 n Natronlauge beschickten Absorptionsgefäß führt. Man versetzt die Probelösung mit 1 ml 50%iger unterphosphoriger Säure für je 25 ml Lösung, kocht 30 min lang im Stickstoffstrom und bestimmt CN^- in der Vorlage wie S. 279 beschrieben. — *Belichtungsmethode.* Man muß künstliches Licht (500 Watt-Reflektorlampe) anwenden, da Sonnenlicht oder diffuses Tageslicht wegen ihres Gehaltes an UV-Licht zu Nebenreaktionen Anlaß geben. Man löst die Probe zu einem Volumen von 100 ml und bringt mit Phosphatpuffer oder bei von vornherein gut gepufferten biologischen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure auf p_H 4—5. In dem Belichtungsapparat wird nun Stickstoff durch die Flüssigkeit geleitet und das Gas durch das oben beschriebene Reinigungssystem von flüchtigen Stoffen in das Absorptionsrohr mit 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung geführt. Bei farblosen Lösungen genügen 10 min Belichtungsdauer, biologische Flüssigkeiten müssen länger belichtet werden. — *Bestimmung der gesamten Kobalamine.* In einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung bestimmt man Cyankobalamin (Vitamin B_{12}) wie angegeben. Ein anderer aliquoter Teil wird auf p_H 7 gebracht und mit dem 3—5fachen molekularen Überschuß von frisch bereiteter KCN-Lösung versetzt. Man läßt 3 Std im Dunkeln stehen, säuert auf p_H 5 an, treibt das überschüssige HCN durch Durchleiten von Gas im Dunkeln quantitativ aus (in der Vorlage prüfen) und behandelt weiter unter Belichtung wie beschrieben. Die Differenz in den Werten für Vitamin B_{12} vor und nach der Behandlung mit Cyanid ist auf anwesende Kobalamine zurückzuführen.

Biologische Materialien[1] enthalten stets kleine Cyanidmengen, die sie beim Kochen mehr oder weniger vollständig abgeben. Das Kochverfahren ist also für die Bestimmung von Vitamin B_{12} in biologischen Flüssigkeiten ungeeignet. In der Kälte im Dunkeln geben die Materialien nur ihr locker gebundenes Cyanid ab und diese Cyanidabgabe kommt bald zum Stillstand. Beim darauffolgenden Belichten wird weiteres Cyanid nur insoweit abgegeben, als Vitamin B_{12} zugegen ist. Man verfährt am besten so, daß man die gepufferte Lösung zunächst im Dunkeln bis zum Aufhören der HCN-Entwicklung (etwa 2 Std) und zur Sicherheit noch etwas länger mit N_2 belüftet. Nachdem man das Absorptionsgefäß gewechselt hat, belichtet man und bestimmt auf diese Art Vitamin B_{12}. Die Gesamtmenge der Kobalamine kann wie oben angegeben bestimmt werden. Das Verfahren wurde von G. E. Boxer und J. C. Rickards[2] an verschiedenen biologischen Materialien (Urin, Leberkonzentraten) geprüft, außerdem wurden Vitamin B_{12}-freie Materialien (NaCl, Mannit, Gelatine, Cholin, α-Tocopherol, Vitamin A, Vitamin D, Thiamin, Riboflavin, Ascorbinsäure, Nicotinsäureamid, Folsäure usw.) mit bestimmten Mengen Vitamin B_{12} versetzt. Die zugesetzten Mengen wurden mit kleinen Abweichungen immer wiedergefunden. Das Verfahren ist also vollkommen spezifisch für Vitamin B_{12}. Andere vorhandene Vitamine oder andere Stoffe stören nicht.

A. Kurtenacker.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von kristallinem Vitamin B_{12} in synthetischen Vitaminmischungen entfernen M. M. Marsh und N. R. Kuzel[2] die störenden Mischungsbestandteile mit Hilfe von Ionenaustauschern. Von diesen wird Vitamin B_{12} aus wäßriger Lösung nicht zurückgehalten, da es nicht ionisiert ist, während die in

[1] Boxer, G. E., und J. C. Rickards, Arch. of Biochem. **30**, 392 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1773 (1951). Eli Lilly and Co., Indianapolis, Ind.

Betracht kommenden beigemengten Vitamine (Thiamin, Riboflavin, Pyridoxin, Nicotinamid, Ascorbinsäure, Folsäure, μ-Tocopherol, Pantothensäure) ausgesprochen ionisiert sind und daher zurückgehalten werden. Die öllöslichen Vitamine (A, D und E) werden vor Behandlung mit dem Austauscher aus ihrer Propylenglykol-Wasser-Lösung durch ein Gemisch von gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Chloroform extrahiert. Da die obengenannten Stoffe teils Anionen, teils Kationen sind, dient ein Gemisch von Kationen- und Anionenaustauschern zur Adsorption, und zwar wurden meist angewendet Amberlite IRA 400 (mit 10%iger Natronlauge regeneriert) und Amberlite IR 120 (mit 2,5%iger Schwefelsäure regeneriert). Die Säule enthielt eine 8 cm-Schicht IRA 400 und darüber eine 7 cm-Schicht eines Gemisches gleicher Teile IRA 400 und IR 120. 10 ml der zu untersuchenden Lösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von 0,8 ml/min durch die Säule fließen und eluiert dann mit Wasser in einen 25 ml-Meßkolben bis zur Marke. Die Lichtabsorption wird in 5 cm-Küvetten bei 550 mμ gemessen. Für reines Vitamin B_{12} ist $E^{1\%}_{1\,cm}$ 66. — Das Verfahren ergab in künstlich hergestellten Mischungen von Vitamin B_{12} mit den obengenannten Stoffen auf $\pm$ 2% genaue Werte für B_{12}. Kein anderes Vitamin stört. Die Lösungen sollen wenigstens 5 μg Vitamin B_{12} je Milliliter enthalten. E. Baertich.

Die Vitamin E-Bestimmung im Blutserum erfolgt nach S. A. Kibardin[1] mit zweiwertigem Eisen als Standard im Colorimeter von Autenrieth. Bei Anwesenheit von Cholesterin im Blut muß eine Korrektur eingeführt werden, da auf Entfernung des Cholesterins durch Adsorption an Floridin wegen Vereinfachung der Methode verzichtet wird. Man fügt zu 1–2 ml Serum die gleiche Menge Wasser, 2 ml 0,2 n KOH-Lösung, 6 ml Formaldehyd, 6 ml 95%igen Alkohol und schüttelt im Scheidetrichter. Das Gemisch wird 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert, der ätherische Auszug der Reihe nach mit 8 ml 2%iger KOH-Lösung, 5 ml 1%iger Schwefelsäure, enthaltend 1% Cadmiumsulfat und zum Schluß mit 8 ml 0,5%iger Natriumsulfatlösung gewaschen. Man trocknet 1 Std mit wasserfreiem Natriumsulfat. In einem Teil des ätherischen Extraktes, entsprechend 0,1 ml Serum, wird der Cholesteringehalt bestimmt. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge Extrakt eingedampft, der Rückstand mit 2,5 ml Chloroform, 1 ml Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure versetzt und nach 25 min colorimetriert. Der andere Teil des getrockneten Extraktes wird auf dem Wasserbad in Stickstoffatmosphäre eingeengt, mit 3–6 ml Benzol versetzt und wieder eingeengt bis zum Aufhören der Trübung bei Zugabe von Benzol. Der Trockenrückstand wird in 5 ml Petroläther gelöst, die Lösung mit 2–3 ml 85%iger Schwefelsäure zur Abtrennung von Vitamin A und Carotin zentrifugiert. Die farblose Petrolätherschicht wird mit 2 ml 2%iger Kalilauge gewaschen und dann eingedampft. Der Rückstand wird in 1 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 2 ml Reagens auf zweiwertiges Eisen nach 15–20 min colorimetriert. Das Reagens enthält 125 mg $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 250 mg α, α'-Phenanthrolin in 500 mg Eisessig. Zur Berechnung wird eine Kurve für die Cholesterinkorrektur und eine Kurve für den Vitamin E-Gehalt konstruiert. Bestimmungsdauer $3^1/_2$—4 Std. A. Trofimow.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chinurenin in Plasma und in tierischen Organen eignet sich nach E. Ginoulhiac[2] das von S. Otani, N. Nishino und K. Imai[3] angegebene Verfahren, das auf der Reaktion mit p-Dimethylaminobenz-

[1] Biochimija **16**, 511 (1951) [Russisch].
[2] Acta Vitaminol. **1**, 12 (1947).
[3] Z. physiol. Chem. **270**, 41 (1941).

aldehyd beruht. Nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd entsteht eine violette Färbung. Beim Ausschütteln mit Butanol gehen andere gefärbte Stoffe in das Butanol über, während Chinurenin in der wäßrigen Phase bleibt. Die Farbe gehorcht dem Beerschen Gesetz. In Fortsetzung seiner früheren Versuche stellte E. Ginoulhiac[1] folgendes fest: Violettfärbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Wasserstoffperoxyd geben außer Chinurenin nur Anthranilsäure und o-Aminoacetophenon. Ihre Violettfärbung geht aber beim Anschütteln vollständig in die Butanolphase über. 3-Oxychinurenin, Xanthurensäure, Chinurensäure, 3-Oxyanthranilsäure, 3-Oxy-2-Aminoacetophenon stören die Chinureninbestimmung nicht. Dem Urin zugesetztes Chinurenin wird bei der Bestimmung quantitativ wiedergefunden. Das Verfahren ist also für Chinurenin in Gegenwart anderer Stoffwechselprodukte des Tryptophans und seiner Derivate spezifisch und kann zur Chinurenin-Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten angewandt werden. A. Kurtenacker.

Eine Übersicht über die Steroide im Harn und ihre Bestimmungsmethoden gibt W. Zimmermann[2]. Zur Bestimmung der 17 Ket steroide wird die eigene Methode[3] ausführlich dargestellt, einschließlich Sammlung der Harnmengen, Hydrolyse, Extraktion, Fraktionierung und Bestimmung mit Dinitrobenzol. Das Androsteron bzw. Dehydroandosteron läßt sich mit speziellen Farbreaktionen bestimmen. Auch die chromatographische Analyse ist mit Erfolg zur quant. Auswertung herangezogen worden. Für die 20 Ketosteroide ist eine Methode noch nicht gefunden worden. Die alkoholischen Steroide lassen sich nach Kondensation mit Phthalsäureanhydrid oder Dinitrophthalsäureanhydrid sowohl colorimetrisch als auch titrimetrisch ermitteln. Für die Corticosteroide ist von Staudinger und Schmeisser[4] eine Reduktionsmethode ausgearbeitet worden, von Corcoran und Page[5] u. a. die Oxydation mit Überjodsäure, wobei der entstandene Formaldehyd gemessen wird. Für die phenolischen Steroide hat sich der Kober-Test[6] durchgesetzt, der durch doppelte Colorimetrie nach Cohen und Marrian[7] verfeinert werden kann. Über weitere Einzelheiten, bes. die Zimmermann-Reaktion betreffend, siehe das Original.

Die Bestimmung der 17-Ketosteroide nach der Reaktion Zimmermann oder R. L. Cahen und W. T. Salter[8] wird von R. Henry und M. Thevenet[9] erneut einer Untersuchung unterzogen und dabei eine Formel angegeben, nach welcher durch Messung bei 420—520 bzw. 460—580 mμ die wahre Extinktion bei 520 mμ, dem Absorptionsmaximum der Zimmermann-Reaktion errechnet werden kann. Die Schwankungsbreite der verschiedenen Faktoren nach der Originalreaktion von Zimmermann oder nach Cahen-Salter wird mitgeteilt. Weiter wird Hydrolysendauer und Säurekonzentration untersucht. Die optimale Bedingungen liegen bei 9% HCl und 10 min Hydrolyse bei 100° C. Die Wahl des Lösungsmittels ist nicht

[1] Experientia (Basel) **7**, 390 (1951). „Lepetit S. p. A.", Milano.

[2] Arzneimittel-Forsch. **1**, 396 (1951). Staatl. Medizinaluntersuchungsamt Trier.

[3] W. Zimmermann, Z. physiol. Ch. **233**, 257 (1935); **245**, 45 (1936); Vitamine u. Hormone **5**, 1, 124, 156, 170, 237, 260, 276 (1944).

[4] Biochem. Z. **321**, 83 (1950).

[5] Löwenstein, Corcoran u. Page, J. clin. Endocrinology **6**, 166 (1946); Corcoran, Page, J. Lab. clin. Med. **33**, 1326 (1948).

[6] Kober, Biochem. Z. **239**, 209 (1931); Acta brev. Neerl. **3**, 113 (1933), Biochemic. J. **32**, 357 (1938).

[7] Biochem. J. **28**, 1603 (1934).

[8] J. of Biol. Chem. **152**, 489 (1944).

[9] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1617 (1951). Hôpital Tenon, Paris.

ausschlaggebend. Dagegen finden die Autoren, daß sich die Farbe am besten innerhalb 60 min bei 50° C entwickelt. Eine Eichkurve für Dehydroandrosteron wird mitgeteilt und ein Beispiel für die Anwendung auf Rattenharn gebracht, die sich von den bekannten Vorschriften nicht wesentlich unterscheidet. Extrahiert wird mit Chloroform und sowohl Alkohol wie Dinitrobenzol werden besonders gereinigt. Die Autoren kommen zum Schluß, daß die Modifikation von Cahen-Salter vorzuziehen ist.

Zur Penicillinbestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben werden von S. Ortel[1] die gebräuchlichen biologischen Teste zusammengestellt. Der Slyde-cell-Test verwendet einen hämolysierenden Staphylokokken- oder Streptokokkenstamm, der auf defibriniertes steriles Hammel- oder Menschenblut einwirkt. Der Indicatorröhrchentest mit Wasserblau benutzt Fleischwasserpeptonbouillon mit Wasserblaulösung und einer Bouillonkultur von Staphylokokken SG511. Es wird die Farbe abgelesen, die in einem Kontrollröhrchen enthalten ist. Bei dem Cylinder- oder Lochtest wird der Durchmesser in einer infizierten Agarplatte gemessen, in welchem kein Bakterienwachstum stattgefunden hat. An Hand einer Eichkurve läßt sich aus dem Durchmesser der bakterienfreien Kreisfläche auf den Penicillingehalt schließen. In einer Tabelle gibt der Autor eine Übersicht über den Penicillingehalt in Organen nach Injektionen.

Das colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid (I) im menschlichen Harn, das W. I. M. Holman und D. J. Lange[2] angeben, beruht auf der Bildung von farbigen Produkten bei der Einwirkung von Alkali auf die Nitrierungsprodukte von I. Störende Stoffe (Derivate von Phenol, Imidazol, Purin, Pyrimidin) werden durch Adsorption an Lloyds Reagens (2 g) aus schwefelsaurer Lösung (25 ml Harn, 1 ml 5 n Schwefelsäure) entfernt. Man schüttelt 5 min, zentrifugiert, wäscht den Rückstand mit 0,1 n H_2SO_4, extrahiert ihn dann mit 10 ml 0,4 n NaOH-Lösung in Methanol, wäscht mit Methanol, neutralisiert die Extrakte und verdampft zur Trockne. Aus dem Trockenrückstand extrahiert man I nach Zugabe von 0,5 ml n Natronlauge mit 25 ml Chloroform, verdampft den $CHCl_3$-Extrakt zur Trockne, nitriert, gibt Alkali zu und colorimetriert. Ein Standardpräparat wird gleichartig behandelt. Das Beersche Gesetz gilt zwischen 0 und 100 μg. Bei Zusatzversuchen wurden 100 $\pm$ 2,5% wiedergefunden. Das Verfahren ist in Anwesenheit von Phenol, Histamin, Coffein, Xanthin, Adenin, Harnsäure, Guanin, Thymin, Histidin, Tyrosin und Tyramin für I spezifisch. Die gleichartig reagierende Verbindung N-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäureamid kommt im Harn nicht vor.

In einer neuen Arbeit beschreiben W. I. M. Holman und D. J. Lange[3] eine Bestimmungsmethode für die freie Carbonsäure N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäure(II). Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß II aus saurer Lösung mit Chloroform nicht extrahiert werden kann, leicht dagegen aus 10 n Natronlauge mit Äther. Auf diese Weise gelingt eine Abtrennung der freien Säure von ihrem Amid. Zur Isolierung wird die Säure zuerst aus einer Tagesharnmenge an Lloyds-Reagens adsorbiert. Im ganzen müssen 6 Proben untersucht werden, von denen 2 den reinen Harn darstellen, 2 zur Bestimmung der Ausbeute bei Zusatz von 0,1 mg Säure und 2 nach Zusatz von 0,1 mg des entsprechenden Amids dienen. Das Eluat aus Lloyds-Reagens mit 0,15 ml Eisessig wird im Vakuum zur Trockne verdampft und 0,25 ml 10 n Salzsäure und 25 ml Äther werden zugefügt. Man schüttelt

[1] Roentgen- u. Laborat.-Prax. 5, 47 (1952). Hygiene-Inst. Univ. Greifswald.
[2] Biochemic. J. 45, 559 (1949). South African Inst. f. Med. Res., Johannesburg.
[3] Biochemic. J. 46, 47 (1950).

5 min, filtriert den Äther ab, wiederholt die Extraktion noch 2mal mit je 10 ml Äther, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 10 ml Wasser und extrahiert mit 20 ml einer Mischung von Chloroform/Äther (1:1). Nachdem 1 min geschüttelt ist, wird die überstehende wäßrige Lösung abgegossen, die zurückbleibende Lösung zentrifugiert und in einem Wasserbad zur Trockne verdampft. Danach erfolgt Nitrierung, Farbentwicklung und Messung, wie in der ersten Arbeit beschrieben ist. Im Vergleich mit den Ausbeuten der Zusatzversuche läßt sich der wahre Pyridongehalt des Harnes berechnen. Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens liegt in der Gewinnung eines zuverlässigen Leerwertes. Aus dem LLOYD-Reagens werden durch Äther Stoffe extrahiert, die bei der Nitrierung eine unspezifische braune Farbe ergeben. Die Hauptmenge dieser Substanzen bleibt zurück, wenn mit Äther und Chloroform extrahiert wird. Es kommt aber vor, daß die Leerwerte tiefer gefärbt sind als die Proben, und deshalb treten dann negative Werte auf. Wenn die Proben vor der Adsorption an LLOYD-Reagens angesäuert werden, werden sowohl die Salze als auch die freie Säure bestimmt. Für ausgeschiedenes Amid muß bei der Berechnung der freien Säure immer eine Korrektur eingefügt werden. Nach Verabfolgung von 500 mg Nicotinsäureamid wird keine freie Säure ausgeschieden. Andererseits wird auch keine Säure im Körper in Amid verwandelt. Es werden aber nur 22—24% der verabreichten Säure im Harn ausgeschieden. Werden 500 mg von N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid verabfolgt, so wird das Amid nicht in die freie Säure verwandelt, und 76—77% erscheinen unverändert im Harn. Die Resultate zeigen, daß die N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäure bei dem Stoffwechsel der Nicotinsäure keine Rolle spielt.

Die Mikrobestimmung von Xanthin und Guanin im Harn gelingt nach J. N. WILLIAMS jr.[1] mit Hilfe von nascierendem Kupfer(I)-oxyd, welches bei alkalischer Reaktion durch Glucose erzeugt wird und die Basen quantitativ fällt. — *Ausführung.* 4 ml unverdünnter neutralisierter Harn werden in einem Zentrifugenglas mit 4 ml ammoniakalischem Kupferreagens (1 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 5 ml konz. Ammoniak ad 100 ml) und 1 ml 10%iger Glucose-Lösung gemischt und 10 min im Wasserbad gekocht. Der schwere Niederschlag der Kupferpurinsalze wird abzentrifugiert, der Niederschlag 1—2mal mit Wasser gewaschen, bis die blaue Kupferfarbe verschwindet, dann setzt man 1 ml 5 n Salzsäure zu und füllt auf 5 ml mit Wasser auf. Durch Erhitzen im Wasserbad lösen sich die Kupferpurinsalze innerhalb von 5 min, die Lösung bleibt aber etwas trübe. Man setzt jetzt 0,5 ml 1%ige Kaliumferricyanidlösung zu, wodurch die letzten Spuren von Kupfer niedergeschlagen werden. Von der klaren Lösung mischt man 2 ml mit 1 ml FOLIN-reagens[2] und 5 ml gesättigter Sodalösung, füllt auf 20 ml auf und liest bei 660 mμ im Colorimeter ab. Xanthin und Guanin geben dieselbe Extinktion; Hypoxanthin, Adenin, Uracil, Allantoin und Harnsäure stören so gut wie nicht. In Zusatzversuchen mit Xanthin werden die Mittel zu 93% wiedergefunden. Mit der Methode können wahrscheinlich auch die Gesamtpurine bestimmt werden, indem mit größeren Harnmengen genug Niederschlag erzeugt wird, um den Stickstoff zu messen. Das *Adenin* kann nach S. E. KERR, K. SERAIDARIAN und M. WARGON[3] gesondert bestimmt werden. Die Methode ist zu klinischen Untersuchungen geeignet, weil nur wenig Harn benötigt wird und weil die Bestimmung der Ausscheidung von Xanthin und Guanin bei der Diagnose von Leukämien wichtig sein kann.

---

[1] J. of Biol. Chem. **184**, 627 (1950).

[2] FOLIN, O., and V. CIOCALTEU: J. of Biol. Chem. **73**, 627 (1927).

[3] J. of Biol. Chem. **181**, 761 (1949).

Zur Bestimmung von Natrium in biologischem Material schlagen E. J. VAN LOON, M. R. LIKINS und A. J. SEGER[1] ein modifiziertes Reagens nach A. A. ALBANESE und M. LEIN[2] vor. Im Vergleich mit der flammenphotometrischen Methode zeigt die ursprüngliche Methode von ALBANESE und LEIN eine starke Abhängigkeit der gefundenen Natriummenge vom Kaliumgehalt. Es wurden Fehler bis zu 147% beobachtet. Wenn man ein Reagens benutzt, dessen Stammlösung aus 100 g Uranylacetat in 500 ml kochendem Wasser, welches 20 ml Eisessig enthält und 300 g Zinkacetat in 500 ml kochendem Wasser mit 10 ml Eisessig (die kochenden Mengen werden zusammengegossen), so kann man sich ein Gebrauchsreagens herstellen, indem man 5 Vol der Stammlösung mit 3 Vol Methanol und 2 Vol 95%igem Äthanol mischt, und unmittelbar vor Gebrauch filtriert. Die Natriummenge wird colorimetrisch gemessen, die Eichkurve ist ziemlich stark gebogen, es zeigt sich aber keine Abhängigkeit vom Kaliumgehalt mehr. Selbst wenn im (pathologischen) Harn das Kalium-Natriumverhältnis 25 beträgt, stimmen die Werte ausgezeichnet mit den flammenphotometrisch gefundenen Werten überein.

P. TRINDER[3] gibt *zur Bestimmung des Natriums im Serum* eine wenig modifizierte Vorschrift zur Fällung als Magnesium-Natrium-Uranylacetat in 80%igem Alkohol. Natrium und die Proteine werden gleichzeitig gefällt und abzentrifugiert und der Na-Gehalt wird aus der Konzentrationsabnahme des Reagenses bestimmt. Die Farbbildung erfolgt mit $K_4Fe(CN)_6$ in essigsaurer Lösung, die Messung mit einem blauen Filter. Die braune Farbe des kolloiden Uranylferrocyanids ist mindestens 12 Std unverändert haltbar. Man benötigt nur 0,1 ml Serum zur Bestimmung; Kalium stört nicht.

Zur Bestimmung von Kalium in biologischem Material (Leber) eignet sich nach R. A. SEIBERT, R. A. HUGGINS und A. R. BRYAN[4] das von D. STONE und S. SHAPIRO[5] angegebene Verfahren, welches darauf beruht, daß man das Gewebe 36 Std lang mit Wasser kocht und den Kaliumgehalt in der Lösung mit dem Flammenphotometer feststellt. Der unlösliche Rückstand enthält nach dem Veraschen kein Kalium mehr. (Beim Veraschen soll man nicht höher als auf 400° C erhitzen, um Kaliumverluste zu vermeiden.) Es ist nicht notwendig, die Organe zu homogenisieren. K. HINSBERG.

Für die Calciumbestimmung in Blutserum und anderem biologischem Material empfehlen H. FLASCHKA und A. HOLASEK[6] das Titrationsverfahren mit *Äthylendiamintetraacetat-(Komplexon III)-Lösung*[7] unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator. Zur Verschärfung des Endfarbumschlags wird Magnesiumkomplexonat zugesetzt, wobei Mg durch Ca im Komplex verdrängt wird; eine Mg-Korrektur ist dabei nicht nötig. Die Bestimmung ist auf 0,05 mg% Ca genau. — Man fällt 2 ml Serum in einem Zentrifugenglas nach Zusatz von 2 ml gesättigter Lösung von Natriumoxalat und 5—8 ml Wasser unter gutem Rühren aus und läßt 6—12 Std. stehen. Dann zentrifugiert man 10 min lang bei 3000 Umdrehungen in der Minute, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und löst den Niederschlag ungeachtet einiger Eiweißflocken mit 1 ml 1 n Salzsäure. Nach Zufügen von 2—3 mg

[1] J. Labor. a. Clin. Med. **39**, 148 (1952). Veterans Administr.Hosp., Louisville, Ky.
[2] J. Lab. u. Clin. Med. **33**, 246 (1948).
[3] Analyst (Lond.) **76**, 596 (1951). Royal Infirmary Sunderland, Co. Durham.
[4] J. Lab. a. Clin. Med. **38**, 640 (1951). Baylor Univ., College of Medic.
[5] Science (Lancaster, Pa.) **108**, 503 (1948).
[6] HOPPE-SEYLERS Z. physiol. Chem. **288**, 244 (1951). Univ. Graz.
[7] Einen ähnlichen Vorschlag vgl. J. GREENBLATT und S. HARTMAN, Analyt. Chemistry **23**, 1708 (1951); vgl. diese Z. **137**, 71 (1952).

festem Magnesiumkomplexonat K_2MgY (Y = Äthylendiamintetraessigsäurerest) pipettiert man zur richtigen p_H-Einstellung auf p_H 8—10 2 ml 3 n Ammoniak hinzu und setzt bis zur deutlichen Weinrotfärbung etwa eine Spatelspitze am besten pulverförmigen Indicators (0,1 g Eriochromschwarz T innig verrieben mit 10 g Natriumchlorid) zu. Sodann titriert man mit 0,001 mol. wäßriger Lösung des Natriumsalzes von Komplexon III bis zum Umschlag nach Reinblau. 2 mal verbrauchte ml 0,001 mol. Komplexonlösung = mg % Ca (bei Anwendung von 2 ml Serum).

Schnellbestimmungen von CO_2 in der ausgeatmeten Luft, wie sie für Serienanalysen in Krankenhäusern benötigt werden, lassen sich nach der Angabe von V. G. Behrmann und F. W. Hartman[1] mit dem Beckman-Sauerstoffanalysator mit guten, z. T. besseren Ergebniswerten gegenüber anderen Verfahren durchführen. Es wird dabei die ausgeatmete Luft in einem Beutel aus Butylkunststoff (um CO_2-Verluste durch Gummibeutel zu vermeiden) gesammelt und durch eine Blasebalgpresse mit einer optimalen Geschwindigkeit von 200 ml pro Minute innerhalb von 2½ min durch eine Trockenflasche mit wasserfreiem $CaSO_4$ in den Analysator (Modell C) gedrückt, in dem der Partialdruck von Sauerstoff bei Anwesenheit von CO_2 in mm Hg gemessen wird, der leicht in Vol.% umgerechnet werden kann. Anschließend leitet man die Atemluft durch Kalk-Soda, sowie durch $CaSO_4$, dessen Feuchtigkeitszunahme durch Farbumschlag eines Indicators angezeigt wird, und bestimmt so nur Sauerstoff allein. Die CO_2-Menge ergibt sich aus $\%CO_2 = \frac{100(B—A)}{B}$, worin A die $\%\ O_2$, verringert durch die Gegenwart von CO_2 und B die $\%\ O_2$ nach Absorbierung von CO_2 bedeutet. H. Zellner.

Zur Bestimmung kleinster Arsenmengen in biologischem Material (Gewebe, Blut, Urin) beschreiben P. Seifert und R. Brossmer[2] eine Testfleckenmethode nach Gutzeit. Die Substanz (1—5 g bzw. ml) wird mit konz. Schwefelsäure (2 ml) und rauchender Salpetersäure aufgeschlossen, der schwefelsaure Rückstand zur Zerstörung von Nitrosylschwefelsäure 2 mal mit je 10 ml Wasser oder mit 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd ausgekocht und ein aliquoter Teil davon in einem aus einem mit Einfüllrohr und Gasableitungsrohr versehenen Reagensglas mit 25%iger Schwefelsäure auf 12 ml verdünnt. Dazu kommen 3 g Zink und 2—3 Tropfen 3%ige Kupfersulfatlösung. An das erste Reagensglas schließt sich ein zweites zur Absorption von Schwefelwasserstoff an, das mit 30 ml 10%iger Cadmiumsulfatlösung und zu einem Viertel mit Glasperlen gefüllt ist. Es folgen zwei aufeinander eingeschliffene Glasflanschen mit 5 mm weitem Durchgang, zwischen die ein mit 1%iger Silbernitratlösung angefeuchtetes Stück Filtrierpapier geklemmt ist. Den Schluß bildet eine Mariottesche Flasche, aus der bei einer Analyse etwa 400 ml Wasser in 20 min auslaufen sollen, um ebensoviel Luft (und Wasserstoff) durch die Apparatur zu saugen. Nach dieser Zeit nimmt man das Filtrierpapier heraus, badet es zur Entfernung von überschüssigem Silbernitrat einige Minuten in 2,5%iger Natriumthiosulfatlösung, wäscht es in Wasser und vergleicht nach dem Trocknen seine je nach der Arsenmenge hellbraune bis schwarze Färbung mit der von Standardtestflecken, die man mit bekannten Arsenmengen ebenso hergestellt hat und die gut haltbar sind. 0,1 μg Arsen ist auf diese Weise noch gut erkennbar. — Durch Erwärmen des ersten Waschfläschchens während der Reaktion kann man die Empfindlichkeit noch steigern. F. Neumann.

[1] Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **78**, 412 (1951). Henry Ford Hospital, Detroit.
[2] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214**, 121 (1952). Univ. Heidelberg.